

THESE

présentée à l'U.E.R de Physique de l'Université de Nantes

par

Alain CONAN

Maître-Assistant

en vue de l'obtention du grade de
Docteur ès-Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT
DANS LES SOLIDES.

Soutenue le 27 juin 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. G. GOUREAUX, | Président

P. AVIGNON
IA. CAMPBELL
SS. MINN
J. TAVERNIER

|
examineurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

THESE

présentée à l'U.E.R de Physique de l'Université de Nantes

par

Alain CONAN

Maître - Assistant

en vue de l'obtention du grade de
Docteur ès-Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES SOLIDES.

Soutenue le 27 juin 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. G. GOUREAUX, | Président

P. AVIGNON
IA. CAMPBELL
SS. MINN
J. TAVERNIER

|
examineurs

THESE

présentée à l'U.E.R. de Physique de l'Université de Nantes

par

Alain COHAN

Docteur-Ingénieur

en vue de l'obtention du grade de
Docteur ès-Sciences Physiques

sur

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT
DANS LES SOLIDES.



Soutenue le 25 juin 1975 devant la Commission d'Examen

MM. G. GOURAUX, I Président

examinateurs
P. AVIGNON
A. CAMPBELL
S. MINN
J. TAVERNIER

A la mémoire de mon Père,

A ma Mère,

A Régine, Pierre-Yves et Arnaud

A ma Famille.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur GOUREAUX qui m'a accueilli dans son Laboratoire et m'a proposé le sujet de ce travail. Il m'a fait largement profiter de son expérience scientifique et humaine.

J'exprime à Monsieur le Professeur NOZIERES ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour les critiques et conseils éclairés qu'il m'a dispensés et pour les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur TAVERNIER du Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure et Monsieur le Professeur CAMPBELL du Groupe de Physique des Solides d'Orsay d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je prie Messieurs les Professeurs AVIGNON et MINN de trouver ici l'expression de mes sentiments reconnaissants pour l'intérêt bienveillant qu'ils m'ont porté et pour leur participation au jury.

Mes remerciements s'adressent aussi aux Physiciens et Techniciens du Laboratoire de Physique du Métal dont le cordial concours me fut précieux.

S O M M A I R E

Introduction _

Chapitre I - Rappels sur les diverses approches théoriques des phénomènes de transport et comparaison avec les résultats expérimentaux.

Introduction

I - Théorie classique

- 1°/ Etablissement de l'équation de Boltzmann
- 2°/ Résolution de l'équation de Boltzmann
- 3°/ Discussion des résultats classiques
- 4°/ Effets du non équilibre du réseau

II - Collisions multiples

- 1°/ Equation de Liouville
- 2°/ Méthodes de l'espace de configuration
 - Description d'un système unique
 - Description d'un ensemble de systèmes

Chapitre II - Hamiltonien du système électron-réseau

Introduction

I - Le champ de phonons

- 1°/ Etude de l'hamiltonien
- 2°/ Relation de dispersion
- 3°/ Quantification du champ de phonons

II - L'interaction électron-réseau dans un métal

- 1°/ Le modèle
- 2°/ Quantification du champ d'électrons
- 3°/ Potentiel d'interaction électron-phonon

Chapitre III - Fonctions de Green-Fonctions de corrélation, Formule de Kubo.

I - Fonctions de Green-Fonctions de corrélation

- 1°/ Définition
- 2°/ Equation d'évolution
- 3°/ Fonctions de corrélation dépendantes du temps
- 4°/ Représentations spectrales

II - Formule de Kubo

- 1°/ Réaction d'un système à une perturbation extérieure
- 2°/ Coefficients de transport

Chapitre IV - Fonctions de Green des Phonons et des Electrons

I - Fonction de Green du Phonon

- 1°/ Calcul de la fonction de Green retardée du phonon dans l'approximation de Hartree-Fock
- 2°/ Détermination des fonctions de corrélation correspondantes

II - Fonction de Green de l'Electron

- 1°/ Calcul de la fonction de Green retardée de l'électron dans l'approximation de Hartree-Fock
- 2°/ Détermination de la fonction de distribution de l'électron

Chapitre V - Constante diélectrique, Correction vertex

I - Constante diélectrique

- 1°/ Partie imaginaire
- 2°/ Partie réelle

II - Correction vertex

- 1°/ Potentiel effectif
- 2°/ Calcul de la correction vertex

Chapitre VI - Applications

I - Energie du quasi-électron

- 1°/ Calcul de $\tilde{\epsilon}_k$
- 2°/ Calcul de l'énergie d'échange

II - Conductivité électrique

- 1°/ Calcul de σ
- 2°/ Comparaison avec les résultats expérimentaux
- 3°/ Calcul du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique

III - Calcul de la conductivité thermique

1°/ Calcul de la fonction de Green

2°/ Calcul de la conductivité thermique

3°/ Comparaison avec la méthode variationnelle

Chapitre VII - Méthode nouvelle de mesure du Pouvoir Thermoélectrique
de monocristaux

I - Définition des grandeurs thermoélectriques

1°/ Effet thermoélectrique - échelle thermoélectrique
absolue

2°/ Effet Peltier

3°/ Effet Thomson

4°/ Effet Seebeck

5°/ Localisation de l'effet Peltier

II - Réalisation des conditions expérimentales

1°/ Le polycryostat

2°/ Régulation de température

3°/ Appareils de mesure

III - Résultats expérimentaux

1°/ Surface de Fermi

2°/ Résultats

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

L'étude des phénomènes de transport dans les solides fait intervenir un certain nombre d'hypothèses et d'approximations qui, en général, n'ont été justifiées qu'à posteriori, par la confrontation entre résultats théoriques et expérimentaux. Ces hypothèses sont nécessaires : il est bien connu que l'équation de Boltzmann est une équation intégrale dans laquelle la fonction de distribution cherchée figure elle-même comme noyau d'intégration. La façon la plus simple de traiter le problème est alors de supposer que les interactions sont suffisamment faibles pour que la fonction de distribution s'écarte peu de sa valeur à l'équilibre. Ceci permet de linéariser l'équation de Boltzmann. La seconde difficulté rencontrée est alors d'explicitier le terme dû aux collisions et par conséquent de définir le type et la forme des interactions entre les particules. Dans ce travail nous nous sommes placés dans l'ensemble grand canonique (ce qui permet de ne pas tenir compte du principe de conservation du nombre de particules) et limités à des processus d'interaction de type N où seuls interviennent les électrons situés au voisinage de la surface de Fermi du métal.

Un premier travail basé sur la résolution simultanée d'équations de Boltzmann couplées fait l'objet du Chapitre I. Nous montrons que l'expression des coefficients de transport peut être déterminée sans ambiguïté. Cependant les problèmes fondamentaux demeurent :

- L'équation de Boltzmann est établie pour un gaz dilué de particules en faible interaction et sa généralisation à des systèmes plus denses **est peu justifiable.**

- Les collisions ne sont pas binaires mais multiples.

Ceci nous a naturellement amenés à nous situer dans le cadre des théories plus modernes, basées d'une part sur la méthode des fonctions de Green dépendantes du temps, d'autre part sur le formalisme de Kubo. Le choix d'un hamiltonien dans lequel interviennent des interactions

fortes de type coulombien et l'exposé de ces méthodes constituent l'essentiel des chapitres II et III. Dans le calcul effectué au chapitre IV nous nous sommes efforcés de conserver un parallélisme étroit avec nos équations du chapitre I. Nos résultats font apparaître que non seulement la fréquence de plasma ionique est remplacée par une fréquence phonique mais que l'énergie de l'électron est remplacée par une énergie de quasi-particule analogue à celle obtenue par une méthode de Hartree-Fock. Si le premier résultat est satisfaisant, le second pouvait sembler l'être beaucoup moins car les divergences observées entre valeurs théoriques et expérimentales sont nombreuses pour un tel modèle. Cependant ce résultat est naturel : une modification importante du champ ionique ne peut se traduire que par une modification du champ électronique. Nos hypothèses de calcul permettent de surmonter cette difficulté. En effet, le formalisme de Kubo impose une redétermination de la fonction de distribution et c'est cette dernière qui apparaît dans nos résultats. L'équation qui définit l'énergie de la quasi-particule est de ce fait une équation transcendante. Nous proposons une méthode de résolution de cette équation pour des processus normaux. Les applications numériques donnent un bon accord entre résultats théoriques et expérimentaux pour la largeur de la bande de conduction et la conductivité électrique du métal. Les autres coefficients de transports sont calculés. Enfin, bien que notre hamiltonien ne contienne pas de termes d'interaction phonons-phonons, nous obtenons un résultat comparable à celui des méthodes variationnelles pour l'expression de la conductivité thermique du réseau.

Un dernier chapitre expérimental propose une méthode originale de mesure d'un coefficient de transport : le pouvoir thermoélectrique. Notre montage permet des mesures rapides tout en obtenant une précision accrue. Il pourrait être mis à profit dans toute expérience qui nécessite une mesure ponctuelle et précise de faibles gradients de températures lentement variables sur des échantillons métalliques.

CHAPITRE I

Approches théoriques des phénomènes de transport
et comparaison avec les résultats expérimentaux.

INTRODUCTION

I - THEORIE CLASSIQUE

- 1°) Etablissement de l'équation de Boltzmann
- 2°) Résolution de l'équation de Boltzmann
- 3°) Discussion des résultats classiques
- 4°) Effets du non-équilibre du réseau

II - COLLISIONS MULTIPLES

- 1°) Equation de Liouville
- 2°) Méthode de l'espace de configuration
 - Description d'un système unique
 - Description d'un ensemble de systèmes.

RESUME DU CHAPITRE I

Après avoir mis en évidence les diverses hypothèses simplificatrices qui permettent de résoudre l'équation de Boltzmann, nous montrons les limites de la théorie classique par comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. Certaines améliorations peuvent, cependant, être apportées à cette théorie : la résolution simultanée d'équations de Boltzmann couplées permet, par utilisation d'une méthode de calcul dérivée des approches variationnelles, de mettre en évidence le phénomène de dragage phonique et impose aux fonctions essais des valeurs bien déterminées. Toutefois le problème fondamental demeure : traduire le fait que les collisions ne sont pas binaires mais multiples. Aussi sommes-nous amenés à donner un aperçu des théories modernes afin de justifier les raisons qui nous ont conduit à travailler dans le formalisme proposé par R. Kubo.

INTRODUCTION

Le but de la théorie des phénomènes de transport est d'étudier le comportement d'un système macroscopique sous l'action de champs extérieurs et de contraintes. P. Berger [1] a fait ressortir qu'il existait deux principales approches du problème : l'une est fondée sur l'extension de la théorie de Bloch et l'utilisation de l'équation de Boltzmann, l'autre dont les premiers travaux datent de 1957 repose sur l'emploi de l'équation de Liouville ou de la matrice densité. Les équations de transport établies par suite du remplacement des principes de la mécanique statistique par les principes de la mécanique quantique font apparaître des analogies et des différences entre les deux modes d'étude. Traitons donc successivement de ces deux approches.

I - THEORIE CLASSIQUE

La théorie de Bloch [2] reprise sous une forme plus élaborée par Wilson [3] peut être considérée comme la théorie de base des phénomènes de transport des métaux. Cette théorie repose sur un certain nombre d'hypothèses et d'approximations et se ramène à la résolution d'une équation d'évolution : l'équation de Boltzmann.

1°) Etablissement de l'équation de Boltzmann

Pour établir cette équation on suppose que le métal se comporte comme un gaz de particules (électrons), suffisamment dilué, pour que son état puisse être décrit par des fonctions d'onde à une particule. L'état du gaz de particules est alors représenté par une fonction de distribution $f(\vec{q}, \vec{v}, t)$ qui dépend à la fois de la position et de la vitesse de la particule au temps t , et qui est telle que le produit $f(\vec{q}, \vec{v}, t) d^3q \cdot d^3v$ représente le nombre moyen de particules dont la vitesse est comprise entre $\vec{v}$ et $\vec{v} + d\vec{v}$, et la position située dans le volume $\vec{q}, \vec{q} + d\vec{q}$ à l'instant t . Cette fonction est donc définie dans un espace à six dimensions appelé espace μ . Sous l'action de champs extérieurs la fonction de distribution subit des modifications : soit parce que les électrons sont accélérés par un champ électrique, soit parce que le champ thermique provoque une diffusion de particules. De plus dans un réseau cristallin périodique un électron peut se déplacer librement, sans résistance. L'existence d'une résistance au transport d'électricité ou de chaleur est due aux collisions des électrons avec des atomes d'impureté, les vibrations du réseau, les dislocations etc... qui détruisent la régularité du réseau. Dans un métal pur le "scattering" dû aux vibrations du réseau ou phonons prédomine sauf aux températures très basses. Ceci entraîne une dépendance étroite de la résistance à la température. Le scattering dû aux défauts du réseau peut être pris en compte en introduisant un libre parcours moyen des électrons, indépendant de la température et égal à la distance moyenne entre les impuretés. Donc au total trois mécanismes perturbent la fonction de distribution et on peut écrire :

$$\dot{f}_k = \dot{f}_k^{\text{champs}} + \dot{f}_k^{\text{diffusion}} + \dot{f}_k^{\text{collisions}}$$

où l'on a défini l'électron par son vecteur d'onde $\vec{k}$.
(f est alors définie dans l'espace des phases Γ).

Pour un état donné la variation de f à l'équilibre est nulle et

$$\dot{f}_{k \text{ diff.}} + \dot{f}_{k \text{ champs}} + \dot{f}_{k \text{ coll.}} = 0$$

Le terme d'écoulement $\dot{f}_{k \text{ diff.}} + \dot{f}_{k \text{ champs}}$ s'écrit :

$$-\vec{J}_k \frac{\partial f_k}{\partial T} \nabla T - \frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} (\vec{J}_k \wedge \vec{H}) \right] \frac{\partial f_k}{\partial k}$$

ce qui permet de mettre l'équation d'évolution de f sous la forme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \vec{J}_k \left(\frac{\partial f_k}{\partial T} \right) \nabla T + \frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} (\vec{J}_k \wedge \vec{H}) \right] \frac{\partial f_k}{\partial k}$$

2°) Résolution de l'équation de Boltzmann

L'évolution des grandeurs observées fait intervenir la fonction de distribution dans un modèle classique (ou l'opérateur statistique dans une étude quantique). La détermination de celle-ci se ramène à la résolution de l'équation d'évolution de l'état défini par la fonction de distribution (ou par l'opérateur statistique). Cette résolution n'est, en général, pas simple car la fonction cherchée figure elle-même comme noyau d'intégration. Aussi doit-on mettre en oeuvre, dans le cas de l'équation de Boltzmann, diverses méthodes d'approximation : linéarisation, méthode de Grad, méthode variationnelle etc... Des développements de ces méthodes et des applications aux plasmas et aux solides sont, par exemple, traités dans les ouvrages ou publications de Guenault et Mac Donald [4], Grad [5], Resibois [6], Omar et Peterson [7], Inonu et Zweifel [8], Balescu [9], Prigogine [10],

Ziman [11] , Mitra [12] , Wilson [3] , Signalons en outre une solution exacte de l'équation de Boltzmann pour des collisions électron-électron électron-impureté par Bennett et Rice [13].

En général ces méthodes reviennent à écrire que la distribution stationnaire f ne diffère de la distribution à l'équilibre f_0 que par un terme qui est une fonction linéaire des forces appliquées. La seconde difficulté rencontrée est de donner une expression formelle aussi exacte que possible du terme dû aux collisions et par conséquent de définir un bon potentiel d'interaction entre les particules, pour le métal considéré.

La résolution de l'équation de Boltzmann permet de calculer les flux d'énergies thermique et électrique et par voie de conséquence d'accéder aux grandeurs physiques σ (conductivité électrique) χ (conductivité thermique) et Q (pouvoir thermoélectrique). Signalons à ce sujet l'article de Tavernier [14] qui, utilisant la méthode du gain moyen en énergie permet de donner un sens physique aux résultats des manipulations mathématiques effectuées à partir de l'équation de Boltzmann. Au premier ordre les résultats expriment que la résistivité électrique est la somme de deux termes : un premier terme dû au scattering par les défauts et les impuretés, appelé résistivité résiduelle ρ_r , variable selon les échantillons, l'autre, dû essentiellement aux collisions électron-phonon, est caractéristique du métal pur.

En résumé,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_r + \rho_i \quad , \quad \rho_i \propto T^5 \quad \text{à basse température}$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_r} + \frac{1}{\chi_i} \quad , \quad \frac{1}{\chi_i} = \alpha T^2 + \frac{\beta}{T}$$

$$Q = -\gamma T$$

Les deux premières relations de gauche expriment la règle de Matthiessen.

3°) Discussion des résultats classiques

L'expérimentation montre que ces relations, assez bien vérifiées dans certains domaines de température pour certains métaux, sont très mal respectées dans de nombreux cas [15]. Parmi les principales divergences citons par exemple :

- Le désaccord total de la théorie pour les métaux de transition [16 à 18].
- La mise en évidence aux très basses températures (inférieures à 8°K) de variation de ρ_i en T^6 puis en T^3 [19].
- De grands écarts quantitatifs relatifs à la courbe de conductivité thermique du sodium [20] et des alcalins [21].
- L'existence de pouvoirs thermoélectriques positifs même pour des métaux monovalents comme les métaux nobles [22 à 25] (Cu, Ag, Au) et le lithium [23].
- Le mauvais accord des variations constatées des coefficients de transport avec la concentration en impuretés. Dans le cas du pouvoir thermoélectrique ce problème a été étudié par Mac Donald [26] et Van Baarle [27] et d'un point de vue théorique par Baylin [28]. Une mise au point de P. Léonard [29] fait état des difficultés rencontrées pour expliquer l'accroissement du pouvoir thermoélectrique associé à la résistivité résiduelle. La dépendance de la conductivité électrique en fonction de la concentration en impuretés a été étudiée récemment par Fujita [30]. Signalons de grands écarts à la règle de Matthiessen constatés par Schriempf [31] et les travaux très intéressants de Caplin et Rizzuto, Seth et Woods, Campbell, Caplin et Rizzuto [32] sur les alliages d'aluminium qui montrent une variation très nette en T^3 de la résistivité à basse température. Une tentative d'explication de Mills [33] nécessite une analyse plus détaillée. En effet, il nous a semblé que ce dernier négligeait tout "Scattering out of the state" dans son calcul de la probabilité de transition : le résultat théorique est alors formellement correct mais l'hypothèse de travail assez peu justifiable.

Sondheimer [34] a montré, en effectuant les calculs à un ordre supérieur, que ces divergences n'étaient pas dues à des approxima-

tions de type mathématique et que les corrections apportées étaient négligeables. Ce sont donc les diverses hypothèses simplificatrices posées pour obtenir l'équation de Boltzmann qui sont à revoir. On doit en effet tenir compte du fait que les électrons ont, en présence des vibrations du réseau, un spectre énergétique différent de celui de l'électron libre, que le spectre de vibrations du réseau est lui aussi modifié et que peuvent intervenir de nouveaux types d'interactions : (s-d pour les métaux de transition [35] , magnon-électron [36 à 39]...

L'approximation des électrons libres a été très vite abandonnée, ce qui implique qu'au lieu de considérer des surfaces de Fermi sphériques on considère ces surfaces comme **distordues** suivant des formes dont la mise en évidence théorique (par utilisation de diverses méthodes : O.P.W., Heine-Abarenkov, AP.W., etc...) [40 à 50] peut être vérifiée expérimentalement et indépendamment des phénomènes de transport par des méthodes optiques [51] , de diffraction neutronique [52 à 53] des mesures magneto-acoustiques [45 - 54 - 55] , effet de Haas Van Halphen [45 - 56] etc... A notre connaissance, ces méthodes n'ont été que très peu utilisées pour déterminer par intégration numérique les coefficients de transport - (signalons à ce sujet les travaux de Hasegawa [57] qui utilisent deux équations de Boltzmann couplées pour calculer la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et le coefficient d'effet Hall du cuivre à l'aide du spectre phonique mesuré expérimentalement et de la structure de bande déterminée par Burdick [41]) - mais surtout pour déterminer les propriétés magnétiques des métaux de transition [58] et des courbes de dispersion phonique [50] . Remarquons qu'une surface de Fermi suffisamment déformée ne suffit pas pour expliquer, par la théorie classique, que le pouvoir thermoélectrique des métaux soit positif [11]. En effet, selon cette théorie, un métal possédant un pouvoir thermoélectrique positif devrait avoir un coefficient de Hall positif, ce qui n'est pas le cas du cuivre. De même l'arsenic

présente un coefficient de Hall positif et un pouvoir thermoélectrique négatif. De plus les pouvoirs thermoélectriques de Li, Cu, Ag et Au restent positifs même lorsque ceux-ci sont à l'état liquide [59]. Ces deux arguments ont conduit Robinson [60] à considérer l'anisotropie des surfaces de Fermi comme secondaire et à proposer une explication justifiée à posteriori par des calculs dans le cas de métaux monovalents. En effet, l'équation de Boltzmann est, comme l'indique Ziman [11], décrite par

$$f_k - f_k^0 = - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_k} \left[- \frac{(\epsilon_k - \epsilon_F)}{T} \vec{\nabla} T + e \vec{E} \right] l(k)$$

où $l(k) = \tau(k) \cdot \vec{v}_k$; $\tau(k)$ temps de relaxation

On voit que l'entropie de transfert $(\epsilon_k - \epsilon_F) \frac{1}{T}$ et par la même la force thermique exercée sur un porteur change de signe au niveau de Fermi ϵ_F . La direction de la diffusion apparente est donc déterminée par l'influence des porteurs situés au-dessous et au-dessus de la surface de Fermi et ceux qui ont le plus grand libre parcours moyen ont tendance à l'emporter, mais rien n'implique que cette direction soit celle descendant le gradient de température. Robinson montre donc que le signe du pouvoir thermoélectrique est toujours déterminé par les porteurs majoritaires (trous ou particules) qui dominent dans le sens du flux descendant le gradient de température. Ces porteurs sont définis comme les excitations nécessaires pour amener le système de son état d'équilibre à l'état stationnaire envisagé. La difficulté essentielle consiste à trouver des modèles de scattering conduisant à

$\frac{d l(k)}{d \epsilon_k} < 0$ même pour des surfaces de Fermi sphériques et la théorie ne s'applique que dans des cas particuliers : le lithium [60, 61] ou l'or et l'argent [61].

4°) Effets du non équilibre du réseau

Les travaux que nous venons d'exposer supposent que les phénomènes de conduction électronique peuvent être traités en considérant les vibrations du réseau à l'équilibre et impliquent que le déséquilibre thermique des phonons est sans influence sur la résistivité électrique et surtout sur le pouvoir thermoélectrique. Ce fait souligné et étudié par Sondheimer [62] a été repris au laboratoire [63 - 64] en considérant deux équations de Boltzmann couplées pour déterminer simultanément les deux fonctions de distribution f_k des électrons et N_q des phonons. Ce travail repris par Rösler [65] n'apporte rien de nouveau par rapport à [64] déjà cité, aussi nous contenterons-nous d'exposer cette dernière méthode.

En effet, si pour tenir compte de l'interaction qui existe à basse température entre les électrons et les phonons, on utilise deux équations de Boltzmann simultanées, l'une relative aux électrons, l'autre aux phonons, E.H. Sondheimer a montré que les relations de Kelvin-Onsager sont parfaitement vérifiées à la condition de respecter certaines propriétés de symétrie qui interviennent dans la résolution de ce système d'équations de Boltzmann. Nous avons repris et poursuivi le calcul de Sondheimer en y apportant quelques modifications pour nous permettre de comparer nos résultats à ceux obtenus par les méthodes variationnelles.

Dans les équations de Boltzmann, on exprime les seconds membres $(\frac{\partial f_k}{\partial t})_{collisions}$ et $(\frac{\partial N_q}{\partial t})_{collisions}$ (f_k et N_q , fonctions de distribution pour les électrons et les phonons) à l'aide d'expressions intégrales faisant intervenir les probabilités de transitions entre les divers niveaux d'énergie du système. Dans le cas particulier où les collisions envisagées sont du type "normal", c'est-à-dire où il y a conservation de la quantité de mouvement :

$$(I-1) \quad \vec{k} - \vec{k}' \pm \vec{q} = 0$$

($\vec{k}$ et $\vec{k}'$, vecteurs d'onde associés aux électrons, $\vec{q}$ vecteur d'onde associé au phonon), et en introduisant dans les calculs des fonctions Φ_k et η_k qui mesurent les déviations de l'équilibre des fonctions de distributions pondérées par des facteurs qui dépendent de la forme de ces distributions

$$f_k = f_k^0 - \Phi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k}, \quad N_q = N_q^0 - \frac{\eta_q}{K_B T} \frac{\partial N_q^0}{\partial \beta}, \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\hbar \nu_q}{K_B T}$$

(f_k^0 , N_q^0 , fonctions de distributions à l'équilibre, E_k énergie de l'électron de vecteur d'onde k , ν_q la fréquence de l'onde cristalline dans l'état q , K_B , constante de Boltzmann), les équations de Boltzmann s'écrivent :

$$(I-2) \quad - \nu_k \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \left(-e \vec{E} + T \vec{\nabla} \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right) + \frac{E_k}{T} \vec{\nabla} T \right) = -L_1(\Phi) - L_2(\eta)$$

$$(I-3) \quad \nu_q \frac{\partial N_q^0}{\partial T} \vec{\nabla} T = -L_3(\Phi) - L_4(\eta)$$

dans lesquelles : e est la charge de l'électron, $\vec{E}$ le champ électrique, $\vec{v}_k$ la vitesse associée à l'électron, $\vec{v}_q$ la vitesse associée au phonon, ϵ_F le niveau de Fermi et T la température absolue ; et L_1 , L_2 , L_3 et L_4 , sont définies par

$$\begin{aligned} L_1(F) &= \frac{1}{K_B T} \int (P_{kk'} + P_{k'k}) [F(k) - F(k')] d\vec{k}' \\ L_2(F) &= \frac{1}{K_B T} \int [P_{kk'} F(k'-k) - P_{k'k} F(k-k')] d\vec{k}' \\ L_3(F) &= \frac{1}{K_B T} \int P_{kk'} [F(k) - F(k')] d\vec{k} \\ L_4(F) &= \frac{1}{K_B T} \int P_{kk'} F(k-k') d\vec{k} \end{aligned}$$

($P_{kk'}$, et $P_{k'k}$ sont des opérateurs qui définissent les collisions).
 Ces fonctions L sont douées de propriétés de symétrie suivantes :

$$\begin{aligned} \int F(k) L_1(G) dk &= \int G(k) L_1(F) d\vec{k} \\ \int F(k) L_2(G) dk &= \int G(k'-k) L_3(F) d\vec{k}' \\ \int F(k'-k) L_4(G) dk' &= \int G(k'-k) L_4(F) d\vec{k}' \end{aligned}$$

qui suffisent pour démontrer l'égalité des termes diagonaux des relations de Kelvin-Onsager.

Or, si l'on développe les fonctions Φ_k et η_q sur des bases à deux dimensions :

$$(I-4) \quad \begin{cases} \Phi_k = \left[e \vec{\mathcal{E}} - T \vec{\nabla} \left(\frac{\mathcal{E}_F}{T} \right) \right] \varphi - \left[\frac{1}{T} \vec{\nabla} T \right] \psi \\ \eta_q = \left[e \vec{\mathcal{E}} - T \vec{\nabla} \left(\frac{\mathcal{E}_F}{T} \right) \right] \mu - \left[\frac{1}{T} \vec{\nabla} T \right] \nu \end{cases}$$

en reportant les valeurs de Φ et η dans l'équation (I-3) puis en identifiant, on obtient en particulier :

$$L_3(\varphi) + L_4(\nu) = 0$$

soit encore

$$(I-5) \quad \frac{1}{K_B T} \int P_{kk'} \left[\varphi(k) - \varphi(k') + \mu(k'-k) \right] d\vec{k} = 0$$

cette équation permet de déterminer les fonctions $\varphi(k)$ et $\mu(k'-k)$ qui

interviennent dans l'expression du pouvoir thermoélectrique qui s'écrit alors :

$$(I-6) \quad Q = \frac{1}{eT} \frac{\int \vec{v}_k (E_k - E_F) \varphi(k) \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} d\vec{k} - \int \vec{v}_q T \mu(k'-k) \frac{\partial N_q^0}{\partial T} d\vec{q}}{\int \vec{v}_k \varphi(k) \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} d\vec{k}}$$

les fonctions $\varphi(k)$ et $\mu(k'-k)$ peuvent en effet être définies à une même constante près puisqu'elle disparaît ensuite dans les quotients.

D'autre part, la comparaison des relations (I-1) et (I-6) permet de préciser la dépendance en k , k' et q des fonctions φ et μ et conduit à prendre pour fonctions essais :

$$\varphi(k) = \alpha k \vec{u}, \quad \varphi(k') = \alpha k' \vec{u}', \quad \mu(k'-k) = \mu(q) = \alpha_q \vec{u}''$$

(où α est une constante).

La constante α disparaît dans les deux quotients de l'équation (I-6) et l'on obtient pour Q l'expression

$$Q = \frac{\eta^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial L \sigma}{\partial E} - \frac{k_B}{e} \left(\frac{C_V}{3N k_B} \right) \frac{1}{n_a}$$

(σ , conductivité électrique ; C_V chaleur spécifique à volume constant ; n_a nombre d'électrons de conduction par atome du réseau, N nombre d'atomes du réseau, expression de même forme que celle obtenue en utilisant des méthodes variationnelles. Ce calcul présente l'avantage d'imposer pour les fonctions essais φ et μ des valeurs bien déterminées. Ce résultat est prévisible dès lors qu'on s'impose une base pour développer les fonctions Φ et η .

CONCLUSION

La théorie classique permet de tenir compte de différents phénomènes (collisions , électrons-phonons, phonons-phonons) mais quelle que soit la méthode de résolution adoptée (méthode variationnelle, résolution simultanée de deux équations de Boltzmann) ceci n'améliore que de très peu les approximations faites puisque le véritable problème est de traduire le fait que les collisions ne sont pas binaires, c'est-à-dire que l'interaction de deux particules ne modifient que leurs propres caractéristiques, mais multiples, c'est-à-dire que l'interaction de deux particules **modifie** l'ensemble des propriétés du système de N particules. Remarquons, de plus, que l'équation de Boltzmann, sous sa forme traditionnelle a été proposée pour l'étude des gaz classiques très dilués. Sa généralisation à des systèmes plus denses n'était donc pas possible sans une révision complète de la théorie.

II - COLLISIONS MULTIPLES

La théorie des phénomènes irréversibles est reformulée [66] à partir des premiers principes par recours aux équations fondamentales de la théorie des ensembles de Gibbs, c'est-à-dire en mécanique classique l'équation de Liouville et en mécanique quantique l'équation du mouvement de l'opérateur densité, appelée parfois équation de Von Neumann.

1°) Equation de Liouville

En mécanique classique l'état mécanique ou phase d'un système de N particules ponctuelles est défini, à un instant donné t , par la valeur à cet instant des positions q_i et des impulsions p_i de ces corpuscules. La phase $(\vec{q}, \vec{p})$ est donc un point d'un espace à $6N$ dimensions (Γ). Quand le nombre de particules du système est très grand, il n'y a plus d'intérêt à situer exactement dans l'espace le point $(\vec{q}, \vec{p})$, aussi définit-on l'état du système par la fonction de distribution

$P_N(\vec{q}, \vec{p}, t)$ qui donne la probabilité de trouver le système dans un élément de volume $d\Gamma$ autour du point $(\vec{q}, \vec{p})$: $d\Gamma = d^{3N}q \cdot d^{3N}p$. On construit ensuite un ensemble statistique formé par un grand nombre (W) de sous-systèmes identiques, qui sont représentées par un nuage de phases dans l'espace Γ . Si nous désignons par $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ la densité de phases dans l'espace Γ le nombre de phases contenues dans l'élément de volume $d\Gamma$ sera

$$f(\vec{q}, \vec{p}, t) \cdot d\Gamma$$

La probabilité de trouver un système quelconque dans l'élément $d\Gamma$ sera donnée par le rapport

$$\frac{1}{W} \cdot f(q, p, t) \cdot d\Gamma$$

de sorte que la quantité

$$P_N(\vec{q}, \vec{p}, t) = \frac{1}{W} f(\vec{q}, \vec{p}, t) \geq 0$$

peut être considérée comme la densité de probabilité dans l'espace Γ .
L'évolution de l'état statistique du système est alors donnée par l'équation de Liouville :

$$\frac{d}{dt} P_N = \frac{\partial}{\partial t} P_N + \{P_N, H\} = 0$$

où H représente l'hamiltonien du système et $\{ \}$ est le crochet de Poisson des grandeurs P_N et H .

$$\{P_N, H\} = \sum_{i=1}^N (\nabla_{q_i} P_N)(\nabla_{p_i} H) - (\nabla_{p_i} P_N)(\nabla_{q_i} H)$$

P_N est donc un invariant du mouvement :

$$P_N(\vec{q}, \vec{p}, t) = P_N(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0)$$

et on peut en déduire que

$$\frac{d}{dt} (d\Gamma) = 0 \quad \text{soit} \quad d\Gamma(\vec{q}, \vec{p}, t) = d\Gamma(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0)$$

ces relations sont les diverses formes que revêt le théorème de Liouville.

Notons qu'en pratique il n'est pas nécessaire de connaître la probabilité de trouver le système dans l'état $(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$ mais seulement la probabilité de trouver les particules $(1, \dots, A)$ dans la phase $(\vec{q}_1, \vec{p}_1), \dots, (\vec{q}_A, \vec{p}_A)$ quelles que soient les positions et les moments des $(N - A)$ autres particules. Ainsi introduit-on les fonctions de distribution spécifiques F_A définies par :

$$F_A(\vec{q}_1, \dots, (\vec{q}_A, \vec{p}_A), t) = \int P_N(\vec{q}, \vec{p}, t) d^3q_{A+1} d^3p_{A+1} \dots d^3q_N d^3p_N$$

et les fonctions de distribution génériques P_A définies par

$$P_A(\vec{q}_1, \dots, (\vec{q}_A, \vec{p}_A), t) = \frac{N!}{(N-A)!} F_A(\vec{q}_1, \dots, (\vec{q}_A, \vec{p}_A), t)$$

On obtient alors l'équation d'évolution

$$\frac{\partial}{\partial t} F_A = \{H_A, F_A\} + (N-A) \int \sum_{i=1}^A \{U_{i, A+1}, F_{A+1}\} d^3q_{A+1} d^3p_{A+1}$$

$$\text{ou } H_A = \sum_{i=1}^A \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{q}_i) \right) + \sum_{i,j=1}^A U_{ij}$$

et où $\frac{p_i^2}{2m}$, $U(q_i)$ et U_{ij} sont respectivement l'énergie cinétique de la particule i , son énergie potentielle, et l'énergie d'interaction de la paire de particules i, j supposée ne dépendre que de la distance entre les particules $|\vec{q}_i - \vec{q}_j|$.

On voit donc que l'équation d'ordre A est couplée à l'équation d'ordre $(A + 1)$ par l'intermédiaire de la fonction de distri-

bution $F_{\lambda+1}$ intervenant dans le terme intégral.

On obtient ainsi une chaîne d'équations couplées équivalentes à l'équation de Liouville : ce sont les équations BBGKY (Bogolioubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon). D'après ces données, le problème de la déduction d'équation de transport revient à découpler la hiérarchie au moyen de certaines hypothèses appropriées. Différents auteurs [67 - 68] se sont intéressés à cette question. Leurs travaux ont été formulés, dans le cas de l'étude de systèmes classiques, pour déterminer les coefficients de transport qui résultent d'effets internes comme des gradients de température (conductivité thermique) ou des contraintes internes engendrant la viscosité.

Remarquons qu'au premier ordre ($\lambda = 1$) on obtient l'équation d'évolution :

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m_1} \nabla_{q_1} F_1 + \vec{F}_1^{\text{ext}} \nabla_{p_1} F_1 = -(N-1) \int \vec{F}_{12} \nabla_{p_1} F_2 \cdot d^3 q_2 \cdot d^3 p_2$$

Où l'on a posé

$$\vec{F}_1^{\text{ext}} = - \nabla_{q_1} U(\vec{q}_1) \quad , \quad \vec{F}_{12} = - \nabla_{q_1} U_{12}$$

Le terme intégral exprime l'effet de l'interaction des couples de particules (collisions binaires) et dépend de la fonction de distribution $F_2 [(\vec{q}_1, \vec{p}_1), (\vec{q}_2, \vec{p}_2), t]$. C'est en faisant certaines approximations sur ce terme que l'on peut déduire l'équation de Boltzmann [66, 68].

2°) Méthode de l'espace de configuration

1) Description d'un système unique

L'état d'un système de N particules à $3N$ degrés de

liberté est représenté par sa fonction d'onde $|\psi(\vec{q}, t)\rangle$,

solution de l'équation d'évolution $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H|\psi\rangle$, ($\hbar=1$)

où H est l'hamiltonien du système. Cet hamiltonien peut être divisé en deux termes :

$$H = H_0 + \lambda V$$

où H_0 représente l'énergie cinétique de la particule et λV le potentiel d'interaction , λ est un paramètre sans dimension).

On peut trouver pour l'hamiltonien H_0 une base complète de fonctions propres $|\varphi_i(\vec{q})\rangle$ solutions de $H_0 |\varphi_i(\vec{q})\rangle = E_i(\vec{q}) |\varphi_i(\vec{q})\rangle$ et développer $|\psi(\vec{q}, t)\rangle$ sur ces états propres :

$$|\psi(\vec{q}, t)\rangle = \sum_i c_i(t) |\varphi_i(\vec{q})\rangle$$

où les coefficients $c_i(t)$ sont des nombres complexes tels que le carré de leur module $c_i(t) \cdot c_i^*(t)$ représente la probabilité de trouver le système dans l'état propre $\varphi_i(\vec{q})$ à l'instant t . Il est commode d'introduire l'élément de matrice :

$$P_{ij}(t) = c_i(t) c_j^*(t)$$

pour caractériser l'état du système. La matrice P ainsi définie est appelée matrice densité. Ses éléments diagonaux donnent la probabilité d'obtenir un état propre du système à l'instant t . Les éléments non diagonaux expriment les corrélations entre les divers états, et n'ont pas d'analogue en mécanique statistique classique.

L'équation d'évolution de $|\psi\rangle$ a pour solution :

$$|\psi(t)\rangle = u(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \exp -iHt. |\psi(t_0)\rangle$$

où $u(t, t_0)$ est un opérateur unitaire.

La valeur moyenne d'un opérateur A diagonal dans la représentation $|\varphi\rangle$ est :

$$\langle A(t) \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | A | \psi(t_0) \rangle$$

où $A(t)$ est l'opérateur d'Heisenberg

$$A(t) = u^\dagger(t, t_0) A u(t, t_0)$$

(La notation † signifie opérateur adjoint).

L'équation d'évolution de P est donnée par [69] :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = i [P, H] \quad [P, H] = PH - HP$$

Il est alors facile d'obtenir que :

$$\langle A(t) \rangle = \text{Tr } PA$$

Cette méthode a été utilisée par de nombreux auteurs [70 à 80] .

Signalons à ce sujet une équation importante dans ce formalisme :

l'équation de couplage faible de Van Hove [70] . Cette méthode consiste à écrire explicitement que la matrice densité se compose d'éléments diagonaux, pour définir une fonction maîtresse $\mathcal{P}(t)$ et d'éléments non diagonaux ce qui définit une fonction interférence. Van Hove [72]

montre en imposant des conditions aux limites simples que la fonction maîtresse satisfait à l'équation de Pauli. Janner [81] a montré que dans le cas d'un couplage faible, la fonction d'interférence se comporte comme $\lambda \cdot \mathcal{P}(t)$ et que dans la limite où $\lambda^2 t \longrightarrow C t_c$. l'évolution dans le temps du système est essentiellement donnée par la fonction maîtresse, ce qui, en quelque sorte nous ramène au premier ordre à une statistique classique. Il est en effet bien connu [82] que l'équivalent quantique rigoureux de l'équation de Boltzmann est l'équation du mouvement de la matrice densité à une seule particule.

2) Description d'un ensemble de systèmes

Le formalisme de la seconde quantification est particulièrement bien adapté à la description d'un ensemble de systèmes (bien que ceci soit aussi possible en 1ère quantification). L'état du système est alors défini par des fonctions de bases construites à partir des fonctions d'onde des particules individuelles. Toute particule élémentaire est soit un boson (spin entier) ou un fermion (spin 1/2 entier) ce qui se traduit par la symétrie ou l'antisymétrie de la fonction d'onde. Comme en mécanique classique, la fonction d'onde peut être développée sur une base de fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé, pour définir un opérateur statistique $\bar{\mathcal{P}}$, qui vérifie l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\partial \bar{\mathcal{P}}}{\partial t} = [H, \bar{\mathcal{P}}]$$

c'est dans ce formalisme, en appliquant la méthode des fonctions de corrélation dans le temps, proposée par Kubo [83] et d'autres auteurs (voir par exemple [84]) que nous avons situé notre travail. La méthode des fonctions de corrélation dépendantes du temps, conduit en effet à des expressions formelles très générales qui expriment les coefficients

de transport en terme de fonction de corrélation entre deux grandeurs dynamiques moyennées sur un ensemble de systèmes à l'équilibre. Les expressions obtenues peuvent être considérées comme "exactes", car aucune hypothèse n'est faite quant à l'évolution de la matrice densité. Aussi avons-nous jugé nécessaire de consacrer à cette méthode un chapitre particulier (Chapitre III)

C H A P I T R E I I

Hamiltonien du système électron-réseau.

INTRODUCTION

I - LE CHAMP DE PHONONS

- 1°) Etude de l'hamiltonien
- 2°) Relation de dispersion
- 3°) Quantification du champ de phonons

II - L'INTERACTION ELECTRON-RESEAU DANS UN METAL

- 1°) Le modèle
- 2°) Quantification du champ d'électrons
- 3°) Potentiel d'interaction Electron-phonon.

RESUME DU CHAPITRE II

Le formalisme de la seconde quantification est particulièrement bien adapté à l'étude des fonctions de corrélation dépendantes du temps. Dans ce chapitre nous choisissons un modèle et décrivons son hamiltonien en théorie des champs. Comme nous nous limitons aux phénomènes de transport, de métaux simples, le modèle choisi ne contient pas de termes d'anharmonicité (interaction phonon-phonon) qui permettraient d'accéder aux grandeurs physiques telles que dilatation et atténuation acoustique...) ni de termes qui rendraient compte des propriétés magnétiques de la structure (magnons).

I - LE CHAMP DE PHONONS

Depuis une dizaine d'années la théorie des systèmes composés d'un grand nombre de particules a progressé considérablement surtout grâce à l'emploi de techniques empruntées à la théorie des champs. Ce chapitre a pour but de préciser les diverses hypothèses qui permettent d'obtenir l'hamiltonien qui servira de base aux calculs ultérieurs.

1°) Etude de l'hamiltonien

Considérons une structure cristalline dans un espace à trois dimensions constituée de N ions identiques de masse M et supposons que ce réseau soit un simple réseau de Bravais pour lequel les positions d'équilibre des ions sont données par :

$$R_n^0 = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

n_1, n_2 , et n_3 , sont des nombres entiers, a_1, a_2 et a_3 sont les vecteurs de base du réseau.

Soit R_n la position réelle du $n^{\text{ième}}$ ion. La quantité $\delta R_n = R_n - R_n^0$ mesure donc le déplacement de l'ion autour de sa position d'équilibre. On peut écrire l'hamiltonien d'un tel système sous la forme

$$(II-1) \quad H_{ph} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{2} \cdot V(R_i, R_j)$$

P_i et $V(R_i, R_j)$ sont respectivement le moment de l'ion i et le potentiel d'interaction entre les ions. On peut supposer que le potentiel d'interaction V ne dépend que de la distance entre les ions, c'est-à-dire que

$$V(R_i, R_j) = V(R_i - R_j)$$

D'autre part dans le cas où le déplacement des ions autour de leurs positions d'équilibre sera faible on pourra développer les quantités contenant R_i en série de Taylor en δR_i . On obtient alors

$$(II-2) \quad \sum_{i \neq j} V(R_i - R_j) = \sum_{i \neq j} \left\{ V(R_i^0 - R_j^0) + [(\delta R_i \cdot \nabla_i)(\delta R_i \cdot \nabla_i) + (\delta R_i \cdot \nabla_i)(\delta R_j \cdot \nabla_j)] V(R_i^0 - R_j^0) \right\} + \dots$$

$$= C_{ii} + \sum_{i,j} \delta R_i \cdot C_{ij} \cdot \delta R_j$$

Les termes linéaires en δR_i n'apparaissent pas dans ce développement à cause de la condition d'équilibre :

$$\frac{\partial V(R_i - R_j)}{\partial R_i} = 0$$

(à l'équilibre la force qui agit sur l'ion est nulle).

Si de plus V peut être développé en série de Fourier

$$(II-3) \quad V(R) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \cdot \exp. i\vec{k} \cdot \vec{R} \quad ; \quad V_{\vec{k}}^+ = V_{-\vec{k}} \quad \text{on obtient}$$

$$C_{ij} = \sum_{\vec{k}} \vec{k} \cdot \vec{k} \cdot V_{\vec{k}} \cdot \exp. i\vec{k} \cdot (R_i^0 - R_j^0) \quad i \neq j$$

$$C_{ii} = - \sum_{\vec{k}} \sum_{j \neq i} \vec{k} \cdot \vec{k} \cdot V_{\vec{k}} \cdot \exp. i\vec{k} \cdot (R_i^0 - R_j^0)$$

Les propriétés physiques du système doivent être inchangées pour un déplacement

$$R_n \longrightarrow R_n + na$$

De plus rien ne différencie le mouvement du $i^{\text{ième}}$ ion de ses voisins. Les solutions pour R_i et R_{i+1} ne peuvent au plus différer que par un facteur de phase, on obtient alors l'équation

$$(II-4) \quad \delta R_{i+1} = \exp. i\vec{k}a \cdot \delta R_i \quad \text{qui a pour solution}$$

$$\delta R_i = \vec{q} \cdot \vec{E}_{\vec{k}} \cdot \exp. i\vec{k} \cdot R_i^0$$

où $\vec{q}_k$ est indépendant de l'indice i et $\vec{E}_k$ est un vecteur unitaire de polarisation. La démonstration mathématique de 1.4 est connue sous le nom de théorème de Floquet (85). Les solutions oscillatoires de l'hamiltonien sont de la forme :

$$\delta R_i(t) = \delta R_i \cdot \exp -i\omega_k t$$

et conduisent à la relation de dispersion

$$(II-5) \quad M \cdot \omega_k^2 \cdot \vec{E}_k = \sum_j C_{ij} \cdot \vec{E}_k \cdot \exp i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)$$

La relation II-5 montre que pour une longueur d'onde et une direction de propagation données il existe trois vecteurs propres orthonormés de polarisation et trois fréquences propres. On doit donc ajouter un indice de polarisation λ pour faire la distinction entre les trois polarisations qui correspondent au même vecteur $\vec{k}$. On aura

$$\vec{E}_k \rightarrow \vec{E}_{k,\lambda} \quad \vec{E}_{k,\lambda} \cdot \vec{E}_{k,\lambda'} = \delta(\lambda, \lambda')$$

Considérons à présent la transformation qui fait passer des N coordonnées de position R_i à N nouvelles coordonnées généralisées q_k . Cette transformation est représentée par

$$(II-6) \quad \left. \begin{aligned} \delta R_i &= \frac{1}{(N \cdot M)^{1/2}} \sum_{k,\lambda} \vec{q}_{k,\lambda} \cdot \vec{E}_{k,\lambda} \cdot \exp i\vec{k} \cdot \vec{R}_i \\ P_i &= \left(\frac{M}{N}\right)^{1/2} \sum_{k,\lambda} \vec{p}_{k,\lambda} \cdot \vec{E}_{k,\lambda} \cdot \exp -i\vec{k} \cdot \vec{R}_i \end{aligned} \right\}$$

où $\vec{p}_{k,\lambda}$ est le moment conjugué de $\vec{q}_{k,\lambda}$. Toutes les variables dynamiques dépendent du temps et comme P_i et δR_i sont des quantités réelles on doit avoir

$$(II-7) \quad p_{k,\lambda}^+ = p_{-k,\lambda} \quad , \quad q_{k,\lambda}^+ = q_{-k,\lambda} \quad , \quad \vec{E}_{k,\lambda} = \vec{E}_{-k,\lambda}$$

De plus comme le système contient un grand nombre de particules on peut écrire la relation d'orthogonalité :

$$(II-8) \quad \sum_n \exp i(\vec{k} - \vec{k}') R_n^0 = N \cdot S(\vec{k}, \vec{k}' + \vec{K}_n)$$

où $\vec{K}_n$ est un vecteur quelconque du réseau réciproque

($K_n \cdot a_\alpha = 2\pi n_\alpha$; $n_\alpha =$ entier $a_\alpha =$ vecteur quelconque du réseau)

Si l'on se limite à la première zone de Brillouin

$$S(\vec{k}, \vec{k}' + \vec{K}_n) \rightarrow S(\vec{k}, \vec{k}')$$

A l'aide des relations d'orthogonalité et de dispersion l'hamiltonien du système s'écrit sous la forme :

$$(II-9) \quad H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda} p_{k,\lambda}^+ p_{k,\lambda} + \omega_{k,\lambda}^2 q_{k,\lambda}^+ q_{k,\lambda}$$

2°) Relation de dispersion

On peut, en reportant dans II-5 les valeurs de C_{ij} données par II-3, écrire la relation de dispersion sous la forme

$$M \omega_{k,\lambda}^2 \vec{\epsilon}_{k,\lambda} = - \sum_{j,k'} \vec{k}' (\vec{k}' \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda}) V_{k'} \exp i \vec{k}' (R_i^0 - R_j^0) + \sum_{j,k'} \vec{k}' (\vec{k}' \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda}) V_{k'} \exp i (\vec{k}' - \vec{k}) (R_i^0 - R_j^0)$$

Il est inutile d'écrire $i \neq j$ dans cette équation car pour $i = j$ les deux termes s'annulent l'un l'autre. En utilisant la relation II-8 il vient

$$(II-10) \quad M \omega_{k,\lambda}^2 \vec{\epsilon}_{k,\lambda} = N \sum_{K_n} [(\vec{k} + \vec{K}_n)^2 V_{k+K_n} - K_n^2 V_{K_n}] \vec{\epsilon}_{K_n} + N \sum_{K_n \neq 0} [V_{k+K_n} (\vec{k} + \vec{K}_n)^2 - V_{K_n} K_n^2] \vec{\epsilon}_{k,\lambda}$$

si l'on néglige le dernier terme de cette équation on obtient

$$M \omega_{k,\lambda}^2 \vec{\epsilon}_{k,\lambda} = N \vec{k} (\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}_{k,\lambda}) V_k$$

Si le vecteur unitaire de propagation $\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$ est parallèle à $\vec{E}_{k_1}$ on trouve

$$M \omega_{k_1}^2 = N k^2 V_k$$

et comme les vecteurs $\vec{E}_{k_\lambda}$ sont orthogonaux

$$M \omega_{k_2}^2 = M \omega_{k_3}^2 = 0$$

Les vibrations transverses proviennent donc du dernier terme de II-10 c'est à dire de la périodicité du réseau.

Multiplions la relation II-10 par $\vec{E}_{k_\lambda}$ et sommions sur λ :

$$\sum_{\lambda} M \omega_{k_\lambda}^2 = N V_{\vec{k}} \sum_{\lambda} (\vec{k} \cdot \vec{E}_{k_\lambda})^2 + N \sum_{k_n \neq 0} \left\{ V_{\vec{k} + \vec{k}_n} [(\vec{k} + \vec{k}_n) \cdot \vec{E}_{k_\lambda}]^2 - V_{k_n} (\vec{k}_n \cdot \vec{E}_{k_\lambda})^2 \right\}$$

avec $\sum_{\lambda} (\vec{E}_{k_\lambda})_{\alpha} (\vec{E}_{k_\lambda})_{\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} \quad \alpha, \alpha' = X, Y, Z$

$$(II-11) \quad M \sum_{\lambda} \omega_{k_\lambda}^2 = N V_{\vec{k}} k^2 + N \sum_{k_n \neq 0} \left\{ V_{\vec{k} + \vec{k}_n} (\vec{k} + \vec{k}_n)^2 - V_{k_n} k_n^2 \right\}$$

La résolution de l'équation II-10 n'est pas simple. On peut cependant en donner une solution approchée en supposant que le potentiel d'interaction est coulombien et qu'il n'y a interaction qu'entre plus proches voisins. Ces deux hypothèses semblent contradictoires puisque les forces coulombiennes sont à longue portée mais nous verrons par la suite que les électrons écrantent très fortement cette interaction. Pour assurer la neutralité électrique d'un tel système il est nécessaire de supposer que les ions sont plongés dans un fond uniforme de charge négative.

$$V_{\vec{k}} = \frac{4\pi(Ze)^2}{k^2} \quad \left(Z = \text{charge de l'ion} \right)$$

en substituant cette valeur de $V_{\vec{k}}$ dans II-11 on obtient

$$(II-12) \quad \sum_{\lambda} \omega_{k_\lambda}^2 = \frac{4\pi N(Ze)^2}{M} = \Omega_{pe}^2$$

formule qui fut trouvée par Kohn (84-86) Ω_{pl} est la fréquence du plasma ionique. Dans la limite des grandes longueurs d'onde il existe un mode de vibration longitudinal et deux modes transverses. Lorsque les fréquences des modes transverses tendent vers zéro et il ne reste que le mode longitudinal qui tend vers

$$\Omega_{pl} \quad \text{comme} \quad \omega_{k_1}^2 = \Omega_{pl}^2 - \alpha k^2$$

Les calculs du spectre de fréquence pour un tel réseau ont été effectués par Clark (87) et par Coldwell-Horsfall et Maradudin (88) et est représenté figure 1

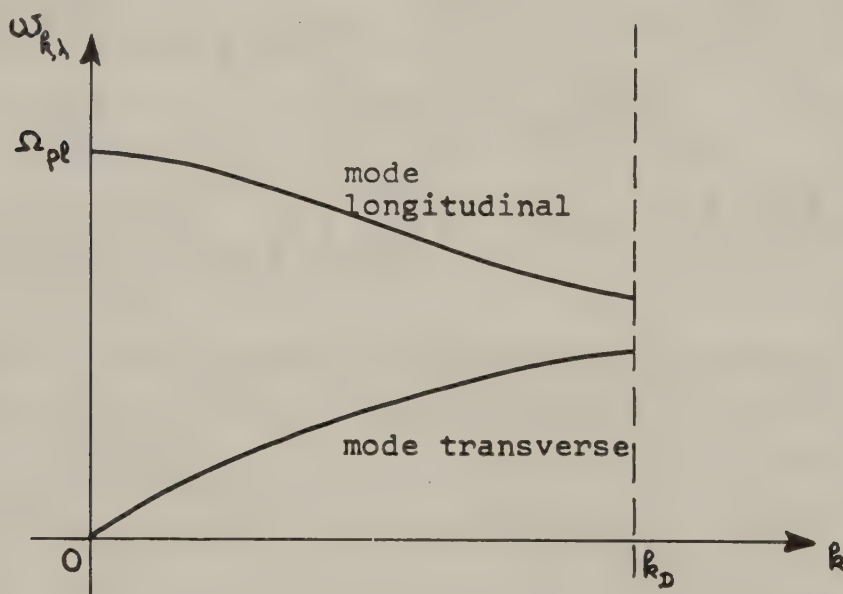


Figure 1

3°) Quantification du champ de phonons

Les coordonnées $\mathcal{S}R_i$ et les moments P_i sont canoniquement conjuguées donc

$$\begin{aligned} [P_{i\alpha}, \mathcal{S}R_{i\alpha'}] &= -i\hbar \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} & \alpha, \alpha' &= X, Y, Z & [A, B] &= AB - BA \\ [P_{i\alpha}, P_{i\alpha'}] &= [\mathcal{S}R_{i\alpha}, \mathcal{S}R_{i\alpha'}] & &= 0 \end{aligned}$$

ces relations restent vraies pour les variables généralisées $q_{\vec{k},\lambda}$ et $p_{\vec{k},\lambda}$

$$\begin{aligned} [p_{\vec{k},\lambda}, q_{\vec{k}',\lambda'}] &= -i\hbar \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\lambda,\lambda'} \\ [p_{\vec{k},\lambda}, p_{\vec{k}',\lambda'}] &= [q_{\vec{k},\lambda}, q_{\vec{k}',\lambda'}] = 0 \end{aligned}$$

Les opérateurs création et annihilation $b_{\vec{k},\lambda}^+$ et $b_{\vec{k},\lambda}$ sont introduits par la transformation

$$(II-13) \quad \begin{cases} q_{\vec{k},\lambda} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{k},\lambda}} \right)^{1/2} (b_{\vec{k},\lambda} + b_{-\vec{k},\lambda}^+) \equiv \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{k},\lambda}} \right)^{1/2} \varphi_{\vec{k},\lambda} \\ p_{\vec{k},\lambda} = \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k},\lambda}}{2} \right)^{1/2} i (b_{\vec{k},\lambda}^+ - b_{-\vec{k},\lambda}) \end{cases}$$

ces opérateurs obéissent aux relations de commutation :

$$(II-14) \quad \begin{cases} [b_{\vec{k},\lambda}, b_{\vec{k}',\lambda'}^+] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\lambda,\lambda'} \\ [b_{\vec{k},\lambda}, b_{\vec{k}',\lambda'}] = [b_{\vec{k},\lambda}^+, b_{\vec{k}',\lambda'}^+] = 0 \end{cases}$$

En utilisant II-9 et II-13

l'hamiltonien H_{ph} se met sous la forme

$$(II-15) \quad H_{ph} = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar \omega_{\vec{k},\lambda} \left[b_{\vec{k},\lambda}^+ b_{\vec{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right]$$

où $\vec{k}$ appartient à la 1ère zone de Brillouin.

II - L'INTERACTION ELECTRON-RESEAU DANS UN METAL

1°) Le modèle

Considérons une structure cristalline constituée d'ions et d'électrons. Chacun des deux sous-systèmes (ions et électrons) peut entrer en interaction avec lui-même ou avec l'autre sous-système. L'hamiltonien qui correspond à une telle structure doit donc contenir des termes d'interaction électrons-électrons, électrons-ions et ions-ions. On peut donc écrire l'hamiltonien du système sous la forme (89)(90):

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \sum_i \frac{P_i^2}{2M} - Ze^2 \sum_{i,n} W(r_n - R_i) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n \neq n' \\ n, n'}} v(r_n - r_{n'}) + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{2} V(R_i - R_j)$$

p_n est le moment du $n^{\text{ième}}$ électron dont la masse est m et la charge e .

r_n et R_i représentent respectivement les sites de l'électron n et de l'ion i .

L'hamiltonien H se met sous la forme :

$$(II-16) \quad H = H_{el} + H_{el,el} + H_{el,ph} + H_{ph}$$

avec :

$$(II-16a) \quad H_{el} = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} - Ze^2 \sum_{i,n} W(r_n - R_i^0) + c.c.$$

$$(II-16b) \quad H_{el,el} = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} U(r_n - r_{n'}) + c.c.$$

$$(II-16c) \quad H_{ph} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + H_{ion-ion} + c.c.$$

$$(II-16d) \quad H_{el,ph} = -Ze^2 \sum_{i,n} \delta R_i \cdot \nabla_n W(r_n - R_i^0)$$

Les charges de compensation (c.c.) sont introduites pour stabiliser les différents sous-systèmes introduits.

On peut remarquer que l'équation II-16a contient à la fois l'énergie cinétique des électrons et un terme d'interaction avec les ions supposés situés dans leurs positions d'équilibre. Ce dernier terme provient d'un développement en série de Taylor du potentiel $W(r_n - R_i)$ au voisinage de la position d'équilibre des ions. Le terme c.c. signifie que l'on doit retrancher de ces deux termes l'énergie d'interaction attractive entre une densité uniforme de charge négative égale à ne (où n est la densité d'électrons) et une distribution positive de charge de même densité. Comme ne est à la fois la densité moyenne de charge des électrons et l'opposé de la densité moyenne de charge des ions cette soustraction annule la très grande valeur moyenne de l'énergie d'attraction entre les électrons et les ions.

De même dans les équations II-16b et c on soustrait respectivement une densité uniforme de charge des énergies d'interaction

électrons-électrons et ions-ions.

La somme des termes c.c. introduits dans les équations II-16a,b,c est donc nulle mais chacun de ces termes stabilise chacun des trois sous-systèmes.

2°) Quantification du champ d'électrons

L'essentiel des démonstrations des relations introduites dans ce paragraphe est donné en appendice A. En effet la résolution de l'équation de Schrödinger relative à l'équation II-16a permet de déterminer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde (fonctions de Bloch) du sous-système. Cet hamiltonien s'écrit dans le formalisme de la seconde quantification

$$(II-17) \quad H_{el} = \sum_{p,\lambda} \epsilon_p \cdot a_{p,\lambda}^+ a_{p,\lambda} \quad \epsilon_p = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}$$

Dans cette expression λ est un indice de spin et p le vecteur d'onde associé à l'électron. ϵ_p est l'énergie de l'électron. Les opérateurs $a_{p,\lambda}^+$ et $a_{p,\lambda}$ sont respectivement les opérateurs création et annihilation de l'électron. Ces opérateurs satisfont aux relations d'anticommutation des fermions :

$$(II-18) \quad \left\{ \begin{array}{l} [a_{p,\lambda}^+, a_{p',\lambda'}]^+ = \delta_{pp'} \cdot \delta_{\lambda\lambda'} \quad [A,B]^+ = AB + BA \\ [a_{p,\lambda}^+, a_{p',\lambda'}^+]^+ = [a_{p,\lambda}, a_{p',\lambda'}]^+ = 0 \end{array} \right.$$

L'opérateur champ est défini par

$$\psi_{\lambda}(x) = \sum_p a_{p,\lambda} \cdot f_{p,\lambda}(x)$$

où $f_{p,\lambda}(x)$ représente la fonction d'onde qui correspond à un état électronique d'énergie ϵ_p .

De même l'expression II-16a s'écrit :

$$(II-19) \quad H_{el,el} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{p,p',q,\lambda,\lambda' \\ q \neq 0}} v(q) [a_{p-q}^+ a_{p'+q}^+ a_{p'} a_p]$$

où $v(q)$ est la transformée de Fourier du potentiel $v(r)$. Si l'on choisit pour $v(r)$ un potentiel coulombien on a :

$$(II-20) \quad v(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

3°) Potentiel d'interaction Electron-phonon

En tenant compte des relations II-6 et II-13 l'hamiltonien II-16 s'écrit :

$$H_{el,ph} = \frac{-Ze^2}{(NM)^{\frac{1}{2}}} \sum_{i,k,\lambda,n} \epsilon_{k,\lambda} \nabla_n W(r_n - R_i^0) \left(\frac{\hbar}{2\omega_{k,\lambda}} \right)^{\frac{1}{2}} (b_{k,\lambda} + b_{-k,\lambda}^+) \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_i^0$$

Le $k^{\text{ième}}$ mode normal de $H_{el,ph}$ donne lieu à des processus au cours desquels un phonon de moment $\hbar k$ est absorbé ou émis. Comme seules les transitions à un électron interviennent on peut considérer les éléments de matrice de $H_{el,ph}$ entre deux fonctions de Bloch $|\Psi_p\rangle$ et $|\Psi_{p'}\rangle$. En prenant la transformée de Fourier de $W(r-R^0)$

$$W(r) = \sum_q W(q) \cdot \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}$$

on obtient :

$$\langle \psi_{p'} | H_{el,ph} | \psi_p \rangle = \frac{-Ze^2}{(NM)^{1/2}} \sum_{q,k,i,\lambda,r} \langle \psi_{p'}(r) | i\vec{q} \vec{E}_{k,\lambda} W(q) \cdot \exp i\vec{q}(r-R_i^0) \cdot \exp i\vec{k}R_i^0 | \psi_p(r) \rangle \left(\frac{\hbar}{2\omega_{k,\lambda}} \right)^{1/2}$$

et en tenant compte de la relation d'orthogonalité I-8 il vient :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{p'} | H_{el,ph} | \psi_p \rangle &= \\ &= \frac{Ze^2}{M^{1/2}} N^{1/2} \int d^3r \psi_{p'}^*(r) \psi_p(r) \sum_{k,K_n,\lambda} \epsilon_{k,\lambda} i(\vec{k} + \vec{K}_n) W(k+K_n) \exp i(\vec{k} + \vec{K}_n)r \left(\frac{\hbar}{2\omega_{k,\lambda}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned} (II-21) \quad \langle \psi_{p'} | H_{el,ph}(k,\lambda) | \psi_p \rangle &= \\ &= \frac{Ze^2}{M^{1/2}} N^{1/2} \sum_{K_n} i(\vec{k} + \vec{K}_n) \vec{E}_{k,\lambda} W(k+K_n) \int d^3r \psi_{p'}^*(r) \psi_p(r) \exp i(\vec{k} + \vec{K}_n)r \left(\frac{\hbar}{2\omega_{k,\lambda}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

Pour que les éléments de matrice soient différents de zéro il faut que

$$(II-22) \quad \vec{p}' = \vec{p} + \vec{k} + \vec{K}_n$$

où $\vec{K}_n$ est un vecteur quelconque du réseau réciproque. Il est facile de voir que, lorsque $\vec{k}$ est limité à la première zone de Brillouin, pour des valeurs de $\vec{p}$ et $\vec{p}'$ données, il n'existe qu'un seul vecteur $\vec{k}$ et un seul vecteur $\vec{K}_n$ pour lesquelles la relation II-22 est vérifiée.

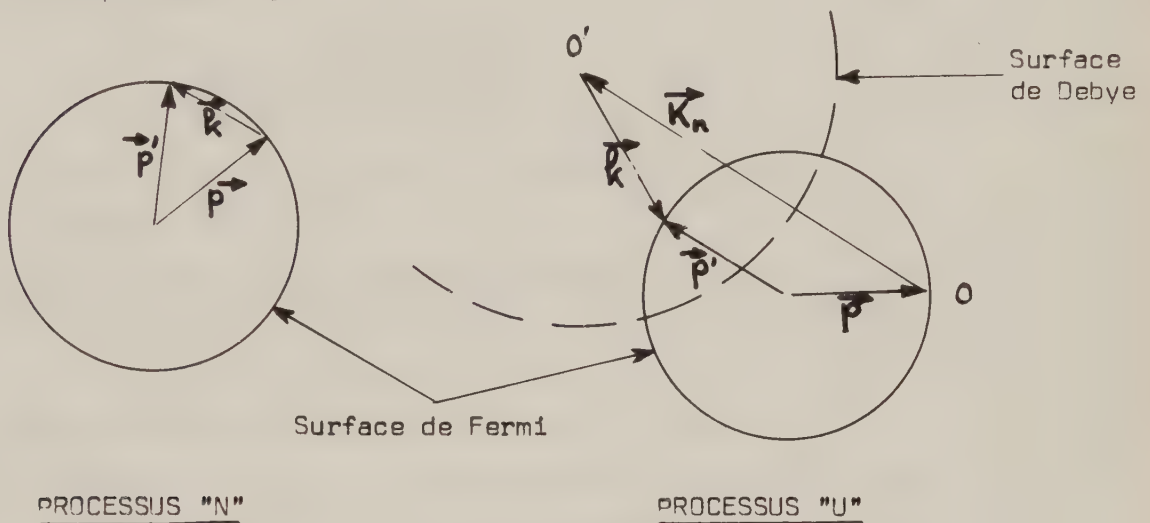
Pour un état initial et un état final donnés la somme des termes de l'hamiltonien d'interaction n'apporte que deux contributions (si l'on tient compte de la sommation sur les polarisation on obtient six termes) dont l'une correspond à l'émission d'un phonon de moment $-\hbar\vec{k}$ l'autre à l'absorption d'un phonon de moment $\hbar\vec{k}$.

Il est utile de diviser les transitions possibles en deux groupes : celles pour lesquelles $\vec{K}_n = 0$ appelées processus normaux

(N processus) et celles pour lesquelles $\vec{K}_n \neq 0$ appelées processus Umklapp (U processus). Dans le cas d'un processus de type N on a donc les relations de conservation $\vec{p}' = \vec{p} \pm \vec{k}$ (+ si un phonon de moment $\hbar\vec{k}$ est absorbé, - s'il est émis). Tandis que dans le cas d'un processus de type U la relation de conservation s'écrit :

$$\vec{p}' - \vec{p} \pm \vec{k} = \vec{K}_n$$

Les figures ci-dessous montrent l'addition des vecteurs d'onde dans le cas de processus N et U .



On voit que le processus U ne peut intervenir que si le vecteur d'onde est suffisamment grand pour atteindre la surface de Fermi. Donc plus la distance dans l'espace des $\vec{p}$ entre O' et la zone de Fermi sera petite, plus un processus de type U aura des chances de se produire.

Supposons à présent que le mode longitudinal et les deux modes transverses sont distincts (cette approximation n'est en général pas valable pour les petites longueurs d'onde et pour n'importe quelle direction cristalline). Dans cette approximation seuls les modes longitudinaux sont couplés aux électrons par des processus de type N tandis

que les modes transverses ne sont couplés aux électrons que par des processus de type U . On peut supposer de plus que les forces d'interaction sont de nature purement coulombienne, et négliger tous les effets dûs à la périodicité des ions (modèle d'un Jellium). On obtient alors :

$$(II-23) \quad H_{el,ph} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \lambda} A(\mathbf{k}, \lambda) (b_{\mathbf{k}, \lambda} + b_{-\mathbf{k}, \lambda}^+) a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}, \sigma}^+ a_{\mathbf{p}, \sigma}$$

avec

$$A_{\mathbf{k}, \lambda} = -i \frac{4\pi Z e^2}{k} \left(\frac{N}{M} \cdot \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \right)^{1/2}$$

$$\omega_{\mathbf{k}, 1} = \Omega = \Omega_{pl} \quad \omega_{\mathbf{k}, 2} = \omega_{\mathbf{k}, 3} = 0$$

La somme des expressions II-17, II-19, II-20 et II-15 donne l'hamiltonien H du système.

Afin de simplifier les notations nous poserons $\hbar = 1$ et nous n'écrirons pas explicitement les indices de spin σ et de polarisation λ . Nous adopterons les lettres $\vec{q}$ pour désigner le vecteur d'onde d'un phonon, $\vec{k}$ ou $\vec{p}$ pour les vecteurs des électrons. Avec ces nouvelles notations l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + 1/2) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \neq 0}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}}$$

avec

$$A(\mathbf{q}) = -i \frac{4\pi Z e^2}{q} \left(\frac{N}{M} \cdot \frac{1}{2\Omega_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

CHAPITRE III

Fonctions de Green - Fonctions de corrélation, Formule de Kubo.

I - FONCTION DE GREEN - FONCTIONS DE CORRELATION

- 1°) Définition
- 2°) Equation d'évolution
- 3°) Fonctions de corrélation dépendantes du temps
- 4°) Représentations spectrales
 - Fonction de corrélation
 - fonctions de Green

II - FORMULE DE KUBO

- 1°) Réaction d'un système à une perturbation extérieure
- 2°) Coefficients de transport.

RESUME DU CHAPITRE III

Dans une première partie nous écrivons les résultats généraux relatifs aux fonctions de Green et fonctions de corrélation puis nous indiquons la méthode proposée par Zubarev 95 pour résoudre les équations d'évolution de ces fonctions.

La seconde partie est consacrée à l'établissement des formules de Kubo relatives aux coefficients de transport.

I - FONCTION DE GREEN - FONCTIONS DE CORRELATION

L'application des fonctions de Green est particulièrement fructueuse en théorie quantique des champs lorsqu'elle se combine avec la représentation spectrale du type des relations de Lehman-Källén (91). Les représentations spectrales pour les fonctions de corrélation dépendantes du temps et pour les fonctions de Green retardées furent d'abord établies et utilisées en mécanique statistique dans la théorie des fluctuations et dans la statistique des processus irréversibles par Callen et Welton (92) et par R. Kubo (82). Les fonctions de Green en mécanique statistique sont les généralisations appropriées du concept des fonctions de corrélation et sont très intimement liées à l'évaluation des valeurs moyennes des quantités observées.

1°) Définition

On peut considérer différents types de fonctions de Green : les fonctions de Green causales $G_c(t, t')$, retardées $G_R(t, t')$ ou avancées $G_A(t, t')$ qui sont définies en terme de produit chronologique d'opérateurs (93)

$$\left. \begin{aligned} G_c(t, t') &= \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_c = -i \langle T A(t) B(t') \rangle \\ G_R(t, t') &= \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_R = -i \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \\ G_A(t, t') &= \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_A = +i \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \end{aligned} \right\}$$

La notation $\ll \dots \gg$ est une notation abrégée pour désigner la fonction de Green et la notation $\langle \dots \rangle$ indique une valeur moyenne prise sur l'ensemble grand canonique. Le choix de l'ensemble grand canonique est très commode car il ne fait pas intervenir de conditions supplémentaires sur l'invariance du nombre total de particules et les nombres d'occupations des différents états du système sont indépendants.

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z} \left\{ \text{Tr} \exp -\beta \mathcal{H} \dots \right\}, \quad \beta = \frac{1}{K_B T}, \quad Z = \text{Tr} \exp -\beta \mathcal{H} = \exp \beta \Omega$$

Z est la fonction de partition de l'ensemble grand canonique, K_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, Ω le potentiel thermodynamique, le symbole Tr = Trace.

L'opérateur $\mathcal{H}$ contient un terme dépendant du potentiel chimique μ

$$\mathcal{H} = H - \mu N$$

H est l'opérateur hamiltonien indépendant du temps et N l'opérateur nombre total de particules. $A(t)$ et $B(t')$ sont les représentations d'Heisenberg des opérateurs A et B exprimés en termes d'opérateurs création et annihilation de particules

$$A(t) = \exp i \mathcal{H} t . A . \exp -i \mathcal{H} t \quad (\hbar = 1)$$

Le produit chronologique T indique une opération d'ordre dans le temps

$$T A(t) B(t') = \theta(t-t') A(t) B(t') + \eta \theta(t'-t) B(t') A(t)$$

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases} \quad \eta = \pm 1 \quad [A, B] = AB - \eta BA$$

$\theta(t)$ est la fonction échelon unité d'Heaveside. Le signe de η est choisi positif ou négatif selon qu'il est plus adapté au problème.

En général la valeur de η est déterminée de manière unique et ne dépend que de la parité du nombre de permutations des opérateurs de Fermi de ces fonctions effectuées en ordonnant chronologiquement.

Remarquons que pour $t = t'$ les fonctions de Green ne sont pas définies du fait de la discontinuité du facteur $\theta(t-t')$ et que, dans le cas d'un équilibre statistique elles ne dépendent que de la différence $(t-t')$.

$$G(t, t') = G(t - t') \quad \text{en effet on a par exemple}$$

$$G_c(t, t') = -i \theta(t-t') \frac{1}{Z} \cdot \text{Tr} \left\{ \exp \mathcal{H} [i(t-t') - \beta] A \exp -i \mathcal{H} (t-t') \right\} \\ - i \eta \frac{\theta(t'-t)}{Z} \cdot \text{Tr} \left\{ \exp \mathcal{H} [i(t'-t) - \beta] B \exp i \mathcal{H} (t'-t) \right\}$$

De même on peut définir les fonctions de Green causales multiplement dépendantes du temps

$$G_c(x_1, t_1 \dots x_n, t_n; x'_1, t'_1 \dots x'_n, t'_n) \\ = (i)^n \langle T \psi(x_1, t_1), \dots, \psi(x_n, t_n) \psi^\dagger(x'_1, t'_1) \dots, \psi^\dagger(x'_n, t'_n) \rangle$$

où $\psi(x, t)$ et $\psi^\dagger(x, t)$ sont dans la représentation d'Heisenberg les opérateurs de seconde quantification du champ

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k(t) \cdot \varphi_k(x)$$

c : opérateur d'annihilation de Bose ou de Fermi

$\varphi_k(x)$ est une base orthogonale complète normalisée sur le volume du système, de fonction à une particule $\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \exp i k x$ pour des particules de spin nul. Pour des particules de spin s
 $k \rightarrow (k, s)$ indique à la fois le moment et le spin. Le produit chronologique est défini de manière usuelle

$$T[A_1(x_1) A_2(x_2) \dots A_n(x_n)] = \eta [A_{j_1}(x_{j_1}) \dots A_{j_n}(x_{j_n})]$$

$$t_{j_1} > t_{j_2} > \dots > t_{j_n}$$

$$\eta = (-1)^P$$

où P est la parité de la permutation des opérateurs de Fermi quand nous changeons l'ordre $1, 2, \dots, n$ en l'ordre chronologique.

Les fonctions de Green les mieux adaptées à la mécanique statistique sont les fonctions de Green retardées et avancées (94)(95) car elles peuvent être prolongées analytiquement dans le plan complexe.

2°) Equation d'évolution

L'opérateur $A(t)$ satisfait à l'équation du mouvement

$$i \frac{dA}{dt} = AH - HA$$

Dérivons par rapport au temps l'une quelconque des fonctions de Green III-1

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} G_R &= i \frac{d}{dt} \ll A(t); B(t') \gg_R \\ &= i \left\{ -i \frac{d}{dt} \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle - i \theta(t-t') \langle \left[\frac{d}{dt} A(t), B(t') \right] \rangle \right\} \\ &= \frac{d}{dt} \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle + \ll i \frac{d}{dt} A(t), B(t') \gg \end{aligned}$$

Comme $\frac{d}{dt} \theta(-t) = -\frac{d}{dt} \theta(t)$ on peut omettre l'indice R pour cette équation.

D'autre part, la fonction échelon unité d'Heaveside est reliée à la fonction de Dirac par :

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t) \cdot dt$$

On obtient donc :

$$i \frac{d}{dt} G = S(t-t') \langle [A(t), B(t)] \rangle + \ll A(t) H(t) - H(t) A(t) ; B(t') \gg$$

La fonction de Green du dernier terme du second membre de cette équation est en général d'ordre plus élevé que la fonction de Green initiale et on peut écrire à nouveau une équation d'évolution pour cette fonction de Green. On obtient ainsi une chaîne d'équations d'évolution de fonctions de Green d'ordre de plus en plus élevé. Pour un système en interaction on peut découpler la chaîne d'équation en faisant des approximations pour le calcul des fonctions de Green d'ordre le plus élevé. La manière la plus simple d'effectuer cette réduction est d'exprimer la fonction de Green du second ordre en fonction de la première et conduit à l'approximation de Hartree-Fock (96) tandis que l'approximation pour la fonction de Green du 3^{-ième} ordre conduit à la méthode de Fock généralisée.

3 °) Fonctions de corrélation dépendantes du temps

Les fonctions de corrélation dépendantes du temps sont des valeurs moyennes sur un ensemble statistique de produits d'opérateurs d'Heisenberg du type

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \langle B(t') A(t) \rangle , \quad \mathcal{F}_{AB}(t, t') = \langle A(t) B(t') \rangle$$

comme précédemment la valeur moyenne est prise sur l'ensemble grand canonique. Les fonctions de corrélations ne dépendent que de la différence $(t-t')$. Elles ne contiennent pas de facteurs de discontinuité du type $\theta(t-t')$ et sont par conséquent toujours définies,

on a :

$$\mathcal{F}_{BA}(0) = \langle B(t) A(t) \rangle = \langle B(0) A(0) \rangle$$

on obtient ainsi les fonctions de corrélations classiques ou les fonctions de distribution de la mécanique statistique, qui permettent de calculer les valeurs moyennes de grandeurs dynamiques.

Les fonctions de corrélation dépendantes du temps satisfont aux équations d'évolution

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{F}_{BA} = \langle B(t') \{ A(t) H(t) - H(t) A(t) \} \rangle$$

Cette équation peut être évaluée soit par intégration directe soit indirectement en évaluant d'abord les fonctions de Green du problème. La seconde méthode est en général plus simple car il est plus facile d'introduire les conditions aux limites du problème pour les équations d'évolution des fonctions de Green à l'aide des théorèmes spectraux.

4.) Représentations spectrales

4-1. Fonctions de corrélation dépendantes du temps

Soient E_ν et $|\Psi_\nu\rangle$ les valeur propre et fonction propre de l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = H - \mu N \quad \mathcal{H} |\Psi_\nu\rangle = E_\nu |\Psi_\nu\rangle$$

(On suppose que les vecteurs propres $|\Psi_\nu\rangle$ constituent une base complète).

La fonction de corrélation $\mathcal{F}_{AB}$ s'écrit :

$$\langle B(t') A(t) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_\nu \langle \Psi_\nu | B(t') A(t) | \Psi_\nu \rangle \exp -\beta E_\nu$$

ou encore en utilisant l'opérateur projection

$$\begin{aligned}\langle B(t') A(t) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\mu, \nu} \langle \psi_{\nu} | B(t') | \psi_{\mu} \rangle \langle \psi_{\mu} | A(t) | \psi_{\nu} \rangle \cdot \exp -\beta E_{\nu} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\mu, \nu} \langle \psi_{\nu} | B(0) | \psi_{\mu} \rangle \langle \psi_{\mu} | A(0) | \psi_{\nu} \rangle \exp -\beta E_{\nu} \cdot \exp -i(E_{\nu} - E_{\mu})(t - t')\end{aligned}$$

car $\exp -i \mathcal{H} t | \psi_{\nu} \rangle = \exp -i E_{\nu} t | \psi_{\nu} \rangle$

$$\langle \psi_{\nu} | \exp i \mathcal{H} t = \langle \psi_{\nu} | \exp i E_{\nu} t$$

D'autre part

$$\langle A(t) B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu, \nu} \langle \psi_{\nu} | A(0) | \psi_{\mu} \rangle \langle \psi_{\mu} | B(0) | \psi_{\nu} \rangle \exp -\beta E_{\nu} \cdot \exp -i(E_{\nu} - E_{\mu})(t - t')$$

En permutant les indices μ et ν dans cette dernière équation et en comparant à l'équation donnant $\langle B(t') A(t) \rangle$ (82)

on peut écrire

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{BA}(t - t') &= \langle B(t') A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \cdot \exp -i\omega(t - t') d\omega \\ \mathcal{F}_{AB}(t - t') &= \langle A(t) B(t') \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{J}(\omega) \cdot \exp \beta \omega \cdot \exp -i\omega(t - t') d\omega\end{aligned}$$

avec

$$J(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{\mu, \nu} \langle \psi_{\nu} | A(0) | \psi_{\mu} \rangle \langle \psi_{\mu} | B(0) | \psi_{\nu} \rangle \exp -\beta E_{\mu} \cdot \delta(E_{\mu} - E_{\nu} - \omega)$$

La quantité $J(\omega)$ ainsi définie est appelée intensité spectrale de la fonction de corrélation dépendante du temps $\mathcal{F}_{BA}(t, t')$.

Remarques :

- Comme les fonctions de corrélation $\mathcal{F}_{BA}(t, t')$ ne dépendent que de la différence $(t - t')$ et que les opérateurs sous le signe trace commutent, $J(\omega)$ n'est autre que la définition d'une composante de Fourier.

- On obtient facilement

$$\langle B(0) A(t + i\beta) \rangle = \langle A(t) B(0) \rangle$$

4-2. Fonctions de Green retardées et avancées

Soit $G_R(E)$ la composante de Fourier de la fonction de Green $G_R(t - t')$

$$G_R(t - t') = \int_{-\infty}^{+\infty} G_R(E) \exp -iE(t - t') dE ; \quad G_R(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_R(t) \exp iEt . dt$$

En remplaçant $G_R(t)$ par sa valeur il vient

$$G_R(E) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt . \exp iE(t - t') \theta(t - t') [\langle A(t) B(t') \rangle - \eta \langle B(t') A(t) \rangle]$$

En utilisant les représentations spectrales des fonctions de corrélation on obtient

$$G_R(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega . J(\omega) [\exp \beta \omega - \eta] \frac{1}{2\eta i} \int_{-\infty}^{+\infty} dt . \exp i(E - \omega)t . \theta(t) \quad \eta = \mp 1$$

or $\theta(t) = \lim_{\xi \rightarrow 0} \int_{-\infty}^t \exp \xi t \delta(t) . dt$ avec $\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -ixt . dx$

$$\text{soit } \theta(t) = \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp -ixt}{x + i\xi} dx$$

On peut vérifier que la fonction $\theta(t)$ ainsi définie possède bien une singularité. En effet pour $t > 0$ si l'on considère que x est une variable complexe on peut choisir un contour d'intégration constitué par l'axe des réels et le demi grand cercle de rayon infini situé dans le demi plan inférieur. Ce contour d'intégration contient le pôle $-i\xi$ (fig. 1). Par contre pour $t < 0$ il faut refermer le contour d'intégration par un demi grand cercle situé dans le demi plan supérieur et la fonction précédemment définie est alors holomorphe dans tout ce demi plan (fig. 2 et 3).

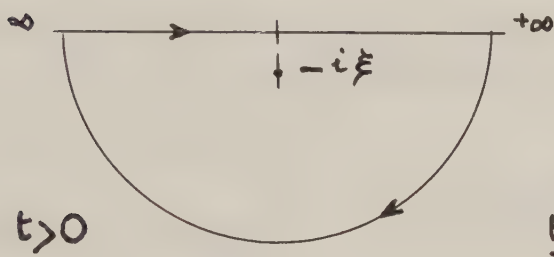


Fig. 2

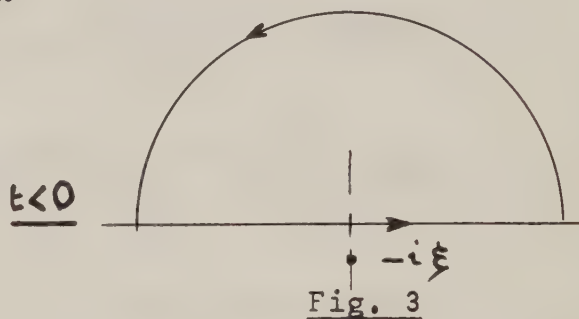


Fig. 3

On obtient alors
$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot \exp i(E - \omega)t \cdot \theta(t) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - \omega + i\xi}$$

La composante de Fourier de la fonction de Green $G_R(t)$ est alors égale à :

$$G_R(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp(\beta\omega \pm 1) \cdot J(\omega)) \cdot \frac{d\omega}{E - \omega + i\xi}$$

de même :
$$G_A(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp(\beta\omega \pm 1) \cdot J(\omega)) \cdot \frac{d\omega}{E - \omega - i\xi}$$

Ces deux fonctions peuvent être prolongées analytiquement dans le plan complexe en considérant que E est une variable complexe. En effet supposons que E possède une partie imaginaire différente de zéro :

$$E = \Re_e(E) + i \Im_m(E) = \alpha + i\gamma \quad \gamma > 0$$

on en déduit :

$$G_R(\alpha + i\gamma) = \int_0^{\infty} \exp i\alpha t \cdot \exp -\gamma t \cdot dt$$

le terme $\exp -\gamma t$ joue le rôle d'un facteur de coupure qui rend l'intégrale et ses dérivées par rapport à E convergente moyennant certaines hypothèses générales sur la fonction $G_R(t)$.

Considérons à présent la fonction $G(E)$ qui coïncide avec $G_R(E)$ si $\text{Im}(E) > 0$ et avec $G_A(E)$ pour $\text{Im}(E) < 0$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp \beta\omega \pm 1) \cdot J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} = \begin{cases} G_R(E) & \text{si } \text{Im}(E) > 0 \\ G_A(E) & \text{si } \text{Im}(E) < 0 \end{cases}$$

c'est une fonction analytique qui se compose de deux branches l'une définie dans le demi plan supérieur et l'autre dans le demi plan inférieur de la variable complexe E (l'analyticité de $G(E)$ a été prouvée par N.N. Bogoliubov et dans la théorie des relations de dispersion] — On peut exprimer l'intensité spectrale $J(\omega)$ en fonction de G par la relation :

$$G(\omega + i\xi) - G(\omega - i\xi) = -i(\exp \beta\omega \pm 1) J(\omega) \quad \omega \text{ réel}$$

$$\text{car } G(\omega + i\xi) - G(\omega - i\xi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp \beta\omega \pm 1) \cdot J(E) \left\{ \frac{1}{\omega - E + i\xi} - \frac{1}{\omega - E - i\xi} \right\} dE$$

$$\text{avec } \mathcal{D}(x) = \frac{1}{2i\pi} \lim_{\xi \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{x - i\xi} - \frac{1}{x + i\xi} \right\}$$

La fonction de corrélation dépendante du temps $\mathcal{F}_{BA}(t - t')$ s'exprime

donc en fonction de G par la relation

$$\mathcal{F}_{BA}(t-t') = \langle B(t') A(t) \rangle = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\omega + i\xi) - G(\omega - i\xi)}{\exp(\beta\omega \pm 1)} \exp(-i\omega(t-t')) d\omega$$

En utilisant l'identité symbolique

$$\lim_{\xi > 0 \rightarrow 0} \frac{1}{E - \omega \pm i\xi} = P \frac{1}{E - \omega} \mp i\pi \delta(E - \omega)$$

où P désigne la partie principale de l'intégrale ($E - \omega$ est à présent une quantité réelle), on peut écrire :

$$G_R(E) = \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp(\beta\omega \pm 1) J(\omega)) \frac{d\omega}{E - \omega} - \frac{i}{2} (\exp(\beta\omega \pm 1) J(E))$$

$$G_A(E) = \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp(\beta\omega \pm 1) J(\omega)) \frac{d\omega}{E - \omega} + \frac{i}{2} (\exp(\beta\omega \pm 1) J(E))$$

Il en résulte des relations entre parties réelles et imaginaires des fonctions de Green

$$\begin{aligned} \Re G_R(E) &= P \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im G_R(\omega)}{\omega - E} d\omega \\ \Re G_A(E) &= -P \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im G_A(\omega)}{\omega - E} d\omega \end{aligned}$$

On peut de même considérer la représentation spectrale des fonctions de Green causales. En prenant la composante de Fourier $G_c(E)$ et en intégrant une fois il vient :

$$G_c(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \left\{ \frac{\exp(\beta\omega)}{E - \omega + i\xi} - \frac{\pm 1}{E - \omega - i\xi} \right\} d\omega$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \Re G_c(E) &= \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp(\beta\omega \pm 1) J(\omega)) \frac{d\omega}{E - \omega} \\ \Im G_c(E) &= -\frac{1}{2} (\exp(\beta E \pm 1) \cdot J(E)) \end{aligned}$$

Il en résulte une relation qui a la forme d'une relation de dispersion entre partie réelle et imaginaire de $G_c(E)$ (97)

$$\mathcal{P}_e G_c(E) = P \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(\beta\omega \pm 1)}{\exp(\beta\omega \mp 1)} \cdot \frac{\text{Im } G_c(\omega)}{E - \omega} d\omega$$

II - FORMULE DE KUBO

Les fonctions de Green peuvent s'appliquer non seulement au cas d'un équilibre statistique mais aussi à l'étude de phénomènes où le système est en faible déséquilibre. Il devient alors possible d'évaluer les coefficients de transport de ces phénomènes à l'aide des fonctions de Green évaluées sur l'état d'équilibre du système non perturbé.

1°) Réaction d'un système à une perturbation extérieure

Considérons la réponse d'un système quantique dont l'hamiltonien H dépend du temps. Lorsqu'on lui applique une perturbation extérieure $H'(t)$ variable dans le temps et l'espace, l'hamiltonien total est :

$$(III-1) \quad H + H'(t)$$

On peut supposer qu'il n'existe pas de perturbation extérieure au temps $t = -\infty$ ($H'(-\infty) = 0$) et que $H'(t)$ peut se mettre sous forme

$$H'(t) = -A.F(t) \quad , \quad F(-\infty) = 0$$

— Par exemple dans le cas d'une perturbation adiabatique on écrit :

$$H'(t) = \sum_{\Omega} \exp \xi t. \exp -i\Omega t. V_{\Omega} \quad \xi > 0 \rightarrow 0$$

où V_n est un opérateur qui ne dépend pas explicitement du temps, et qui décrit le couplage du système avec la perturbation.

La valeur moyenne d'un opérateur B est

$$(III-2) \quad \langle B \rangle = \text{Tr}(\rho(t).B)$$

où $\rho(t)$ est un opérateur statistique qui satisfait à l'équation de mouvement :

$$(III-3) \quad i \frac{d}{dt} \rho(t) = [H - H'(t), \rho(t)]$$

avec la condition initiale :

$$[\rho(t)]_{t=-\infty} = \rho = \frac{1}{Z} \exp -\beta H \quad ; \quad Z = \text{tr} \exp -\beta H$$

ce qui signifie qu'au temps $t = -\infty$ le système est en équilibre statistique. Dans ces définitions la valeur moyenne de B est calculée dans l'ensemble canonique. Il est parfois très commode d'utiliser l'ensemble grand-canonique car il ne devient alors plus nécessaire de faire intervenir de limitations additionnelles sur l'invariance du nombre total de particules et les nombres d'occupation des différents états sont indépendants.

On peut chercher une solution de III-3 sous la forme :

$$(III-4) \quad \rho(t) = \rho + \Delta \rho(t)$$

En négligeant le terme $H'(t). \Delta \rho(t)$ car le système est faiblement écarté de son équilibre statistique et nous nous limitons aux processus dont la réponse est linéaire par rapport à la perturbation on obtient

$$(III-5) \quad i \frac{d}{dt} \Delta \rho(t) = [H, \Delta \rho(t)] - [H'(t), \rho] \quad ; \quad [\Delta \rho(t)]_{t=-\infty} = 0$$

Pour résoudre l'équation III-4 on peut introduire l'opérateur d'Heisenberg

$$\Delta \rho_1(t)$$

$$\Delta \rho_1(t) = \exp iHt . \Delta \rho . \exp -iHt \quad \Delta \rho_1(-\infty) = 0$$

et tenir compte du fait que H et ρ commutent :

$$i \frac{d}{dt} \Delta \rho_1(t) = \exp iHt [H'(t), \rho] \exp -iHt$$

dont la solution est l'équation intégrale :

$$(III-6) \quad \Delta \rho(t) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t d\tau . \exp iH(\tau-t) [H'(\tau), \rho] \exp -iH(\tau-t)$$

En remplaçant la valeur de $\Delta \rho(t)$ tirée de III-6 dans III-4 et en substituant cette valeur dans III-2, on obtient :

$$\langle B(t) \rangle = \langle B \rangle + \frac{1}{i} \text{Tr} \int_{-\infty}^t d\tau . \exp iH(\tau-t) . [H'(\tau), \rho] \exp -iH(\tau-t) B$$

soit

$$(III-7) \quad \langle B(t) \rangle = \langle B \rangle + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t \langle [B(t), H'(\tau)] \rangle d\tau$$

où $B(t) = \exp iHt . B . \exp -iHt$ et $H'(t) = \exp iHt . H' . \exp -iHt$

sont les représentations d'Heisenberg des opérateurs B et H' . Dans le cas d'une perturbation adiabatique on peut écrire III-7 sous la forme :

$$\langle B(t) \rangle = \langle B \rangle + \sum_{\Omega} \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t \langle [B(t), V_{\Omega}(\tau)] \rangle . \exp(-i\Omega\tau + \xi\tau) d\tau$$

On peut étendre la limite supérieure d'intégration jusqu'à $\tau = +\infty$ en introduisant sous le signe somme la fonction $\theta(t-\tau)$.

On obtient alors :

$$(III-8) \quad \langle B(t) \rangle = \langle B \rangle - \sum_{\Omega} \exp(-i\Omega t + \xi t) \cdot 2\pi \ll B; V_{\Omega} \gg_{R(E=\Omega)}$$

où $\ll B; V_{\Omega} \gg_{R(E=\Omega)}$ est la composante de Fourier pour $E = \Omega$ de la fonction de Green retardée :

$$\ll B(t); V_{\Omega}(\tau) \gg_R$$

La réponse du système peut donc s'exprimer à l'aide des fonctions de Green retardées. L'expression III-8 est bien connue en mécanique statistique et la fonction de Green retardée introduite est communément appelée "after effect function".

Dans le cas où la perturbation extérieure est périodique par rapport au temps et ne contient que la fréquence harmonique ω on peut écrire

$$H'(t) = -A \cdot \exp \xi t \cdot \cos \omega t$$

et la valeur moyenne d'un opérateur A s'écrit

$$\begin{aligned} \langle B(t) \rangle = \langle B \rangle - \pi \cdot \exp(-i\omega t + \xi t) \ll B; A \gg_{R(E=\Omega)} - \\ - \pi \cdot \exp(i\omega t + \xi t) \ll B; A \gg_{R(E=-\Omega)} \end{aligned}$$

et comme $\langle B(t) \rangle$ est une quantité réelle :

$$(III-9) \quad \langle B(t) \rangle = \langle B \rangle + \mathcal{R}_e \{ \chi(\omega) \cdot \exp(-i\omega t + \xi t) \}$$

où $\mathcal{R}_e$ désigne la partie réelle de l'expression et $\chi(\omega)$ est l'admittance complexe égale à

II-10)

$$\chi(\omega) = - 2\pi \ll B, A \gg_{R(\epsilon, \omega)}$$

Les équations III-9 et III-10 nous montrent la signification physique des composantes de Fourier des fonctions de Green retardées

$\ll B(t); A(\tau) \gg_R$: ce sont les admittances complexes qui décrivent l'influence de la perturbation périodique sur la valeur moyenne d'une quantité B .

2°) - Coefficients de transport

Dans un conducteur homogène les flux électriques et thermiques sont reliés aux champs électriques et thermiques par des relations linéaires de la forme :

$$\begin{cases} \bar{J} = L_{EE} \vec{\mathcal{E}} + L_{ET} \vec{\nabla} T \\ \bar{U} = L_{TE} \vec{\mathcal{E}} + L_{TT} \vec{\nabla} T \end{cases}$$

Ces relations peuvent s'écrire à la manière de Ziman [11] en introduisant un ensemble de courants généralisés circulant dans le système sous l'action de forces généralisées.

II-11)

$$\begin{cases} J = L_{11} \left(\vec{\mathcal{E}} - \frac{T}{e} \vec{\nabla} T \cdot \frac{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)}{\partial T} \right) - L_{12} \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T} \\ U = L_{21} \left(\vec{\mathcal{E}} - \frac{T}{e} \vec{\nabla} T \cdot \frac{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)}{\partial T} \right) - L_{22} \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T} \end{cases}$$

$\vec{J}$ est la densité de courant électrique et $\vec{U}$ le flux d'énergie. $\vec{\mathcal{E}}$ est le champ électrique appliqué au système et $\vec{\nabla} T = \frac{\Delta T}{\Delta r}$ le gradient de température. Les relations III-11 sont parfois écrites sous une forme légèrement différente en développant le terme

$$\frac{T}{e} \vec{\nabla} T \cdot \frac{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)}{\partial T}.$$

En effet :

$$\frac{T}{e} \cdot \vec{\nabla} T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) = \frac{1}{e} \vec{\nabla} \mu - \frac{\mu}{e} \cdot \frac{\vec{\nabla} T}{T}$$

on voit donc que le potentiel chimique μ a deux conséquences :

- d'une part en posant $\vec{\mathcal{E}}' = \vec{\mathcal{E}} - \frac{1}{e} \vec{\nabla} \mu$ $\vec{\mathcal{E}}'$ représente alors le champ qui agit effectivement sur la particule et est en quelque sorte le champ observé et on peut remarquer qu'en tant que potentiel chimique μ peut donner lieu à un courant de particules en l'absence de champ électrique, mais que dans le cas d'une mesure de pouvoir thermoélectrique où l'intégration des équations se fait le long d'une courbe fermée la contribution de $\vec{\nabla} \mu$ est nulle. On pourra donc dans les calculs ne pas faire de distinction entre $\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{\mathcal{E}}'$.
- d'autre part le flux d'énergie $\mathcal{U}$ n'est pas égal au flux thermique. On doit y retrancher l'énergie libre d'un courant d'électrons $\frac{1}{e} J$ transportant le potentiel chimique μ .

R. Kubo [82] a montré que les coefficients L_{ij} sont des tenseurs du deuxième ordre et a obtenu les expressions suivantes :

$$(III-12a) \quad L_{11} = L(J_\nu, J_\nu) = \lim_{\xi > 0 \rightarrow 0} \int_0^\infty \exp - \xi t \cdot dt \cdot \int_0^\beta d\lambda \langle J_\nu(0) J_\nu(t+i\lambda) \rangle$$

$$(III-12b) \quad L_{12} = L(Q_\nu, J_\nu) = \lim_{\xi > 0 \rightarrow 0} \int_0^\infty \exp - \xi t \cdot dt \cdot \int_0^\beta d\lambda \langle Q_\nu(0) J_\nu(t+i\lambda) \rangle$$

$$(III-12c) \quad L_{21} = L(J_\nu, Q_\nu) = \lim_{\xi > 0 \rightarrow 0} \int_0^\infty \exp - \xi t \cdot dt \cdot \int_0^\beta d\lambda \langle J_\nu(0) Q_\nu(t+i\lambda) \rangle$$

$$(III-12d) \quad L_{22} = L(Q_\nu, Q_\nu) = \lim_{\xi > 0 \rightarrow 0} \int_0^\infty \exp - \xi t \cdot dt \cdot \int_0^\beta d\lambda \langle Q_\nu(0) Q_\nu(t+i\lambda) \rangle$$

où J_j et Q_j sont respectivement les $j^{\text{ième}}$ composantes cartésiennes des opérateurs densité de courant et densité de flux d'énergie dans la représentation d'Heisenberg.

Le théorème d'Onsager appliqué aux phénomènes irréversibles couplés (thermoélectricité par exemple) nous dit qu'étant donné un système dans lequel circulent des courants généralisés J_i sous l'action de force généralisées X_j , les courants étant des fonctions linéaires des forces appliquées $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$, la matrice des coefficients L_{ij} est symétrique. Ceci conduit à :

$$L_{1,2} = L_{2,1}$$

Les relations [III-12] servent de point de départ aux calculs de nombreux auteurs car elles ne renferment que peu d'hypothèses simplificatrices et peuvent être considérées comme "exactes". Ils en déduisent pour certains domaines de température la contribution des interactions électron-impuretés [61], électron-électron [98] ou électrons-magnons [99], électrons-phonons [79-80-100-101-102-103] sur la conductibilité électrique. D'autres travaux portent sur les calculs de l'effet Hall ferromagnétique [104], la conductibilité thermique [105], l'atténuation acoustique [106-107]

CHAPITRE IV

Fonctions de Green des phonons et des électrons

I - FONCTION DE GREEN DU PHONON

- 1°) Calcul de la fonction de Green du phonon dans l'approximation de Hartree-Fock
- 2°) Détermination des fonctions de corrélation correspondantes

II - FONCTION DE GREEN DE L'ELECTRON

- 1°) Calcul de la fonction de Green retardée de l'électron dans l'approximation de Hartree-Fock
- 2°) Détermination de la fonction de distribution de l'électron

RESUME DU CHAPITRE IV

A l'aide de la méthode de résolution exposée au chapitre III, nous construisons les équations d'évolutions des propagateurs phonique et électronique. (Les relations de commutation utilisées sont données en annexe B.)

Comme le développement de ces équations s'arrête au second ordre, nous sommes amenés à appliquer la R.P.A. pour tenir compte des termes d'ordre supérieurs qui ont été négligés. La correction vertex n'est pas calculée pour le propagateur électronique.

I - FONCTION DE GREEN DU PHONON

1° - Calcul de la fonction de Green retardée du phonon dans l'approximation de Hartree-Fock.

Posons $\mathcal{D}_q(t, t') = \ll b_q(t) + b_{-q}^+(t) ; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$

$$\ll A(t) ; B(t') \gg_R = -i \Theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad \text{on sait que}$$

$$i \frac{d}{dt} \ll A(t) ; B(t') \gg = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t)] \rangle + \ll i \frac{d}{dt} A(t) ; B(t') \gg$$

$$\text{car} \quad \Theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t) \cdot dt$$

Posons $\mathcal{D}_1(t, t') = \ll b_q(t) ; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$

et $\mathcal{D}_2(t, t') = \ll b_{-q}^+(t) ; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$

L'équation d'évolution de $\mathcal{D}_1$ s'écrit :

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_1(t, t') = \delta(t-t') \langle [b_q, b_q^+] \rangle + \ll i \frac{d}{dt} b_q(t) ; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_1(t, t') = \delta(t-t') + \Omega_q \mathcal{D}_1(t, t') + \sum_p \ll A(-q) a_{p-q}^+ a_p ; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

$$a_{p+q}^+ = a_{p+q}^+(t) \quad a_p = a_p(t)$$

En prenant la transformée de Fourier de cette expression on obtient :

$$(E - \Omega_q) \mathcal{D}_1(E) = \frac{1}{2\pi} + A(-q) \sum_p \mathcal{D}_{p,q}(E)$$

où la fonction $\mathcal{D}_{p,q}(E)$ est la transformée de Fourier de

$$\mathcal{D}_{p,q}(t, t') = \ll a_{p-q}^+ a_p ; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

De même écrivons l'équation d'évolution de $\mathcal{D}_2(t, t')$

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_2(t, t') = \delta(t-t') \langle [b_{-q}^+(t), b_{-q}(t) + b_q^+(t)] \rangle + \ll i \frac{d}{dt} b_{-q}^+(t); b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_2(t, t') = -\delta(t-t') - \Omega_q \mathcal{D}_2(t, t') - \sum_p A(-q) \ll a_{p-q}^+ a_p; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

En prenant la transformée de Fourier de cette expression on obtient :

$$(E + \Omega_q) \mathcal{D}_2(E) = -\frac{1}{2\pi} - \sum_p A(-q) \mathcal{D}_{p,q}(E)$$

On peut de même écrire l'équation d'évolution de $\mathcal{D}_{p,q}(t, t')$

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_{p,q}(t, t') = \delta(t-t') \langle [a_{p-q}^+ a_p, b_{-q}(t') + b_q^+(t)] \rangle + \ll i \frac{d}{dt} (a_{p-q}^+ a_p); b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_{p,q}(t, t') = (\varepsilon_p - \varepsilon_{p-q}) \mathcal{D}_{p,q}(t, t') - \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{p-q+q_1}^+ (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) a_p; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

$$+ \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{p-q}^+ a_{p-q_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+); b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg -$$

$$- \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \ll a_{p-q+q_1}^+ a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1} a_p; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg +$$

$$+ \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \ll a_{p-q}^+ a_{p_1+q_1}^+ a_{p_1} a_{p+q_1}; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg$$

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_{p,q}(t, t') \simeq (\varepsilon_p - \varepsilon_{p-q}) \mathcal{D}_{p,q}(t, t') -$$

$$- \sum_{q_1} A(q_1) \langle a_{p-q+q_1}^+ a_p \rangle \ll b_{q_1} + b_{-q_1}^+; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg +$$

$$+ \sum_{q_1} A(q_1) \langle a_{p-q}^+ a_{p-q_1} \rangle \ll b_{q_1} + b_{-q_1}^+; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg +$$

$$+ \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \left\{ \langle a_{p-q+q_1}^+ a_{p_1} \rangle \ll a_{p_1-q_1}^+ a_p; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg + \right.$$

$$+ \langle a_{p_1-q_1}^+ a_p \rangle \ll a_{p-q+q_1}^+ a_{p_1}; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg -$$

$$- \langle a_{p-q}^+ a_{p_1} \rangle \ll a_{p_1+q_1}^+ a_{p+q_1}; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg -$$

$$\left. - \langle a_{p_1+q_1}^+ a_{p+q_1} \rangle \ll a_{p-q}^+ a_{p_1}; b_{-q}(t') + b_q^+(t') \gg \dots \dots \right\}$$

où nous avons contracté les opérateurs qui se réfèrent au même temps
en négligeant la corrélation entre deux opérateurs de même nom.

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_{p,q}(t,t') = (\varepsilon_p - \varepsilon_{p-q}) \mathcal{D}_{p,q}(t,t') - A(q) f_p (\mathcal{D}_1(t,t') + \mathcal{D}_2(t,t')) + \\ + A(q) f_{p-q} (\mathcal{D}_1(t,t') + \mathcal{D}_2(t,t')) + \sum_{q_1} V(q_1) \left\{ f_{p-q+q_1} \mathcal{D}_{p,q}(t,t') + \right. \\ \left. + f_p \mathcal{D}_{p+q_1,q}(t,t') - f_{p-q} \mathcal{D}_{p+q_1,q}(t,t') - f_{p+q_1} \mathcal{D}_{p,q}(t,t') \right\}$$

Posons $\tilde{\varepsilon}_p = \varepsilon_p - \sum_{q_1} V(q_1) \cdot f_{p+q_1}$ et prenons la transformée de

Fourier de l'expression ci-dessus :

$$(E - \tilde{\varepsilon}_p + \tilde{\varepsilon}_{p-q}) \mathcal{D}_{p,q}(E) = A(q) (f_{p-q} - f_p) (\mathcal{D}_1(E) + \mathcal{D}_2(E)) + \\ + \sum_{q_1} V(q_1) (f_{p-q} - f_p) \mathcal{D}_{p+q_1,q}(E) + \dots$$

On peut donc écrire

$$(E - \Omega_q) \mathcal{D}_1(E) = \frac{1}{2\pi} + \sum_p \frac{A(-q) A(q) (f_{p-q} - f_p)}{E - \tilde{\varepsilon}_p + \tilde{\varepsilon}_{p-q}} (\mathcal{D}_1(E) - \mathcal{D}_2(E)) \\ = \frac{1}{2\pi} + \frac{A(q) A(-q)}{V(q)} (\mathcal{D}_1(E) - \mathcal{D}_2(E)) \sum_p V(q) \frac{f_{p-q} - f_p}{E - \tilde{\varepsilon}_p + \tilde{\varepsilon}_{p-q}}$$

Posons

$$\mathcal{D}_q = \sum_p \frac{V(q) (f_{p-q} - f_p)}{E - \tilde{\varepsilon}_p + \tilde{\varepsilon}_{p-q}}$$

comme

$$\frac{A(-q) A(q)}{V(q)} = \frac{\Omega_q}{2}$$

$$(E - \Omega_q) \mathcal{D}_1(E) = \frac{1}{2\pi} + \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{D}_q [\mathcal{D}_1(E) + \mathcal{D}_2(E)]$$

De même

$$(E + \Omega_q) \mathcal{D}_2(E) = \frac{-1}{2\pi} - \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{D}_q [\mathcal{D}_1(E) + \mathcal{D}_2(E)]$$

D'où le système d'équations

$$\begin{aligned} \left(E - \Omega_q - \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{P}_\ell\right) \mathcal{D}_1(E) - \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{P}_\ell \mathcal{D}_2(E) &= \frac{1}{2\pi} \\ -\frac{\Omega_q}{2} \mathcal{P}_\ell \mathcal{D}_1(E) - \left(E + \Omega_q + \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{P}_\ell\right) \mathcal{D}_2(E) &= \frac{1}{2\pi} \end{aligned}$$

Le déterminant du système s'écrit

$$\begin{aligned} -\left(E + \Omega_q + \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{P}_\ell\right) \left(E - \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{P}_\ell - \Omega_q\right) - \frac{\Omega_q^2}{4} \mathcal{P}_\ell^2 &= \\ -\left[E^2 - \left(\Omega_q + \frac{\Omega_q}{2} \mathcal{P}_\ell\right)^2\right] - \frac{\Omega_q^2}{4} \mathcal{P}_\ell^2 &= -E^2 + \Omega_q^2 + \Omega_q^2 \mathcal{P}_\ell \\ &= \Omega_q^2 (1 + \mathcal{P}_\ell) - E^2 \end{aligned}$$

et l'on obtient :

$$\mathcal{D}_1(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Omega_q + E}{E^2 - \Omega_q^2 (1 + \mathcal{P}_\ell)}$$

$$\mathcal{D}_2(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Omega_q - E}{E^2 - \Omega_q^2 (1 + \mathcal{P}_\ell)}$$

$$\mathcal{D}_1(E) + \mathcal{D}_2(E) = \mathcal{D}_q(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\Omega_q}{E^2 - \Omega_q^2 (1 + \mathcal{P}_\ell)}$$

Remarque : Dans ce calcul nous avons exprimé la fonction de Green

$\mathcal{D}_q(E)$ qui était d'ordre plus élevé que la fonction de départ à l'aide des fonctions de Green du premier ordre $\mathcal{D}_1$ et $\mathcal{D}_2$. Ceci correspond à l'approximation de Hartree-Fock. Pour tenir compte de types d'interactions d'ordre plus élevé, nous nous plaçons dans le cadre de l'hypothèse de la phase aléatoire (R.P.A.).

En effet, représentons l'interaction effective par une ligne brisée  et l'interaction coulombienne par une ligne continue . L'interaction effective satisfait alors à l'équation schématisée par les diagrammes suivants :

$$\begin{aligned}
 \text{zigzag} &= \text{straight} + \text{straight} \circlearrowleft \text{zigzag} \\
 \text{zigzag} &= \text{straight} + \text{straight} \circlearrowleft \text{straight} + \text{straight} \circlearrowleft \text{straight} \circlearrowleft \text{zigzag} \\
 \text{zigzag} &= \text{straight} + \text{straight} \circlearrowleft \text{straight} + \text{straight} \circlearrowleft \text{straight} \circlearrowleft \text{straight} + \text{straight} \circlearrowleft \text{straight} \circlearrowleft \text{straight} \circlearrowleft \text{zigzag} + \dots
 \end{aligned}$$

On a donc
$$\epsilon = 1 + \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_0^2 + \dots = \frac{1}{1 - \mathcal{P}_0}$$

où ϵ est la constante diélectrique R.P.A. . Or nous n'avons calculé que les deux premiers termes de ce développement soit $\epsilon_{\text{HF}} = 1 + \mathcal{P}_0$. Si nous voulons tenir compte des autres termes il faut donc remplacer $(1 + \mathcal{P}_0)_{\text{HF}}$ par $\frac{1}{1 - \mathcal{P}_0}$ soit en terme de polarisation :

$$\mathcal{P}_{\text{el}} \rightarrow \frac{1}{1 - \mathcal{P}_0} - 1 = \frac{\mathcal{P}_0}{1 - \mathcal{P}_0}$$

Le pôle de la fonction de Green du phonon s'obtient donc pour

$$E^2 = \Omega_q^2 (1 + \mathcal{P}) = \frac{\Omega_q^2}{1 - \mathcal{P}_0}$$

Comme nous le verrons ultérieurement la polarisation de l'électron est dans la limite où $q \rightarrow 0$ de la forme

$$\mathcal{P}_0 = -\frac{k_s^2}{q^2}$$

où k_s est la constante

d'écran de Fermi-Thomas.

On obtient donc

$$E^2 = \frac{\Omega_i^2}{q^2 + k_s^2} q^2 \simeq \frac{\Omega_i^2}{k_s^2} \cdot q^2$$

On voit que du fait de l'interaction électron-réseau la fréquence du phonon qui était celle du plasma ionique est à présent proportionnelle à q comme c'était le cas pour le phonon "non-habillé".

Cette dernière remarque nous sera utile pour calculer à l'aide de la fonction de corrélation associée à la fonction de Green du phonon, les fonctions de distribution qui interviennent dans le calcul du chapitre

$$2^\circ - \frac{\text{Calcul de}}{\text{et de}} \frac{\langle (b_{-q} + b_q^+)(b_q + b_{-q}^+) \rangle}{\langle (b_{-q} + b_q^+) b_q \rangle}$$

Posons

$$N_1 = \langle [b_{-q}(0) + b_q^+(0)] b_q(0) \rangle$$

$$N_2 = \langle [b_{-q}(0) + b_q^+(0)] [b_q(0) + b_{-q}^+(0)] \rangle$$

2-1 - Calcul de N_1

La valeur moyenne de N_1 est liée à la fonction de Green retardée associée $\mathcal{D}_1(E)$. En effet, nous avons vu que les fonctions de Green retardées ou avancées pouvaient être prolongées analytiquement dans le plan complexe en supposant que E est une quantité qui possède une partie réelle ω et une partie imaginaire $\pm i\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$). Il devient alors inutile de préciser s'il s'agit d'une fonction de Green avancée ou retardée. Dans la suite du calcul $\mathcal{D}_1(E)$ (E complexe) désignera la fonction de Green qui coïncide avec la fonction de Green retardée si $\text{Im}(E) > 0$ et avec la fonction de Green avancée si $\text{Im}(E) < 0$.

Développons $\mathcal{D}_1(E)$ en éléments simples :

$$\mathcal{D}_1(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Omega_q + E}{E^2 - \omega_q^2} = \frac{1}{4\pi} \left\{ \left(1 - \frac{\Omega_q}{\omega_q}\right) \frac{1}{E + \omega_q} + \left(1 + \frac{\Omega_q}{\omega_q}\right) \frac{1}{E - \omega_q} \right\}$$

L'intensité spectrale $I_{\mathcal{D}_1}(\omega)$ est liée à $\mathcal{D}_1(E)$ par :

$$\mathcal{D}_1(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_1(\omega - i\varepsilon) = -i (\exp \beta \omega - 1) I_{\mathcal{D}_1}(\omega)$$

On en déduit

$$I_{\mathcal{D}_1}(\omega) = \frac{-1}{\exp \beta \omega - 1} \cdot \frac{1}{4\pi i} \left\{ \left(1 - \frac{\Omega_q}{\omega_q}\right) \left[\frac{1}{\omega + \omega_q + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega + \omega_q - i\varepsilon} \right] + \right. \\ \left. + \left(1 + \frac{\Omega_q}{\omega_q}\right) \left[\frac{1}{\omega - \omega_q + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega - \omega_q - i\varepsilon} \right] \right\}$$

$$\text{or } \delta(x) = \frac{1}{2i\pi} \left[\frac{1}{x-i\epsilon} - \frac{1}{x+i\epsilon} \right]$$

$$I_2(\omega) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\exp \beta \omega - 1} \left\{ \left(1 - \frac{\Omega_q}{\omega_q} \right) \delta(\omega + \omega_q) + \left(1 + \frac{\Omega_q}{\omega_q} \right) \delta(\omega - \omega_q) \right\}$$

$$I_2(\omega) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\exp -\beta \omega_q - 1} \left(1 - \frac{\Omega_q}{\omega_q} \right) \cdot \delta(\omega - \omega_q) + \right. \\ \left. + \frac{1}{\exp \beta \omega_q - 1} \left(1 + \frac{\Omega_q}{\omega_q} \right) \delta(\omega + \omega_q) \right\}$$

$$\text{or } \langle [b_q^+(t') + b_q(t')] b_q(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I_2(\omega) \cdot \exp -i\omega(t-t') d\omega$$

Donc en remplaçant $I_2(\omega)$ par sa valeur puis en faisant $t = t'$ et en intégrant sur ω on obtient :

$$N_1 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\exp(\beta \omega_q) - 1} + \frac{1}{\exp(-\beta \omega_q) - 1} + \frac{\Omega_q}{\omega_q} \left[\frac{1}{\exp(\beta \omega_q) - 1} - \frac{1}{\exp(-\beta \omega_q) - 1} \right] \right\}$$

$$N_1 = \frac{1}{2} \left\{ -1 + \frac{\Omega_q}{\omega_q} \cdot \frac{1 - \exp(\beta \omega_q)}{\exp(\beta \omega_q) - 1} \right\}$$

(IV-1)

$$N_1 = \frac{\Omega_q}{2\omega_q} \cdot \coth \beta \frac{\omega_q}{2} - \frac{1}{2}$$

2-2 - Calcul de N_2 :

Nous avons vu que $\mathcal{D}_q(E)$ pouvait s'écrire

$$\mathcal{D}_q(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\Omega_q}{E^2 - \omega_q^2}$$

ou encore en développant cette expression en éléments simples :

$$\mathcal{D}_q(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Omega_q}{\omega_q} \left[\frac{1}{E - \omega_q} - \frac{1}{E + \omega_q} \right]$$

on a donc

$$\mathcal{D}_q(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_q(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Omega_q}{\omega_q} \left[\left(\frac{1}{\omega + i\varepsilon - \omega_q} - \frac{1}{\omega - \omega_q - i\varepsilon} \right) - \left(\frac{1}{\omega + \omega_q + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega + \omega_q - i\varepsilon} \right) \right]$$

d'où en utilisant la propriété

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \left(\frac{1}{x - i\varepsilon} - \frac{1}{x + i\varepsilon} \right)$$

$$\mathcal{D}_q(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_q(\omega - i\varepsilon) = i \frac{\Omega_q}{\omega_q} \left[\delta(\omega + \omega_q) - \delta(\omega - \omega_q) \right]$$

On en déduit l'intensité spectrale $I_{\mathcal{D}_2}(\omega)$ par

$$I_{\mathcal{D}_2}(\omega) = -\frac{\Omega_q}{\omega_q} \cdot \frac{1}{\exp \beta \omega - 1} \left[\delta(\omega + \omega_q) - \delta(\omega - \omega_q) \right]$$

$$I_{\mathcal{D}_3}(\omega) = \frac{\Omega_q}{\omega_q} \left\{ \frac{1}{\exp \beta \omega_q - 1} \delta(\omega - \omega_q) + \frac{\exp \beta \omega_q}{\exp \beta \omega_q - 1} \delta(\omega + \omega_q) \right\}$$

En faisant $t = t'$ et en intégrant sur ω il vient

$$\langle b_{-q} + b_q^\dagger \mid b_q + b_{-q}^\dagger \rangle = \frac{\Omega_q}{\omega_q} \cdot \frac{\exp \beta \omega_q + 1}{\exp \beta \omega_q - 1} = \frac{\Omega_q}{\omega_q} \cdot \coth \beta \frac{\omega_q}{2}$$

(IV-2)

$$N_2 = \frac{\Omega_q}{\omega_q} \cdot \coth \beta \frac{\omega_q}{2}$$

II - FONCTION DE GREEN DE L'ELECTRON

1°) - Calcul de la fonction de Green retardée de l'électron dans l'approximation de Hartree-Fock.

Posons

$$G_k(t, t') = \ll a_k(t); a_k^+(t') \gg$$

$$\ll ; \gg = \langle [,] \rangle (i\theta(t, t'))$$

Dérivons $G_k(t, t')$ par rapport au temps

$$i \frac{d}{dt} G_k(t, t') = \delta(t-t') + \epsilon_k G_k + \sum_q A(q) \ll a_{k-q}(b_q + b_{-q}^+); a_k^+(t') \gg +$$

$$+ \sum_{p,q} V(q) \ll a_{p-q}^+ a_p a_{k-q}; a_k^+(t') \gg$$

Prenons la transformée de Fourier de cette équation

$$(E - \epsilon_k) G_k(E) = \frac{1}{2\pi} + \sum_q A(q) \{ \Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) \} + \sum_{p,q} V(q) \Gamma_3(E)$$

où $\Gamma_1(E)$, $\Gamma_2(E)$, $\Gamma_3(E)$ sont respectivement les transformées de Fourier des nouvelles fonctions de Green introduites

$$\Gamma_1(t, t') = \ll a_{k-q} b_q; a_k^+(t') \gg$$

$$\Gamma_2(t, t') = \ll a_{k-q} b_{-q}^+; a_k^+(t') \gg$$

$$\Gamma_3(t, t') = \ll a_{p-q}^+ a_p a_{k-q}; a_k^+(t') \gg$$

Remarquons que le dernier terme du second membre de l'équation d'évolution de la fonction de Green peut s'écrire

$$\sum_{p,q} = \sum_{q, p=k} + \sum_{q, p \neq k} \quad \text{soit}$$

$$(E - \epsilon_k) G_k(E) = \frac{1}{2\pi} + \sum_q A(q) (\Gamma_1 + \Gamma_2) + \sum_q V(q) f_{k-q} G_k(E) +$$

$$+ \sum_{q, p \neq k} V(q) \Gamma_3(E)$$

$$(IV-3) \quad (E - \tilde{\epsilon}_k) G_k(E) = \frac{1}{2\pi} + \sum_q A(q) (\Gamma_1 + \Gamma_2) + \sum_{q, p \neq k} V(q) \Gamma_3(E)$$

où comme précédemment

$$\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k - \sum_q V(q) \cdot f_{k-q}$$

ou encore

$$\tilde{\epsilon}_k = \epsilon_k - \sum_{\substack{p \\ \text{spins //, } k \neq p}} V(k-p) \cdot f_p$$

Ecrivons l'équation d'évolution de $\Gamma_1(t, t')$

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \Gamma_1(t, t') &= (\epsilon_{k-q} + \Omega_q) \Gamma_1 + \sum_p A(-q) \ll a_{k-q} a_{p-q}^+ a_p ; a_k^+(t') \gg + \\ &+ \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{k-q-q_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) b_q ; a_k^+(t') \gg + \\ &+ \sum_{p_1 q_1} V(q_1) \ll a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1} a_{k-q-q_1} b_q ; a_k^+(t') \gg \end{aligned}$$

Le deuxième terme du second membre de cette équation peut s'écrire

$$\sum_{p \neq k} + \sum_{p=k}$$

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \Gamma_1 &= (\epsilon_{k-q} + \Omega_q) \Gamma_1 + A(-q) (1 - f_{k-q}) G_k + \sum_{p \neq k} A(-q) \Gamma_3(t, t') + \\ &+ \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{k-q-q_1} \underbrace{(b_{q_1} + b_{-q_1}^+)} b_q ; a_k^+(t') \gg + \\ &+ \sum_{p_1 q_1} V(q_1) \ll \underbrace{a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1}} a_{k-q-q_1} b_q ; a_k^+(t') \gg \end{aligned}$$

soit en effectuant les contractions indiquées et en prenant la transformée de Fourier de cette expression

$$\begin{aligned} (E - \epsilon_{k-q} - \Omega_q - \sum_{q_1} V(q_1) f_{k-q-q_1}) \Gamma_1(E) &= A(-q) (N_1 + 1 - f_{k-q}) G_k(E) + \\ &+ \sum_{p \neq k} A(-q) \Gamma_3(E) + \dots \end{aligned}$$

et

$$(E - \tilde{\epsilon}_{k-q} - \Omega_q) \Gamma_1(E) = A(-q_1) [N_1 + 1 - \rho_{k-q}] G_k(E) + \sum_{p \neq k} A(-q) \Gamma_3(E) + \dots$$

Ecrivons à présent l'équation d'évolution de $(\Gamma_1 + \Gamma_2)$ en nous servant de la propriété

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \{ \Gamma_1(t, t') + \Gamma_2(t, t') \} &= \epsilon_{k-q} \{ \Gamma_1(t, t') + \Gamma_2(t, t') \} + \Omega_q \{ \Gamma_1(t, t') - \Gamma_2(t, t') \} + \\ &+ \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{k-q-q_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) (b_q + b_{-q}^+); a_k^+(t') \gg + \\ &+ \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \ll \underbrace{a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1}}_{a_{k-q-q_1}} (b_q + b_{-q}^+); a_k^+(t') \gg \end{aligned}$$

soit en effectuant les contractions indiquées et en prenant la transformée de Fourier de cette équation

$$(E - \tilde{\epsilon}_{k-q}) \{ \Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) \} = \Omega_q \{ \Gamma_1(E) - \Gamma_2(E) \} + A(-q) N_2 G_k(E)$$

où nous avons utilisé la propriété

$$\begin{aligned} \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{k-q-q_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) (b_q + b_{-q}^+); a_k^+(t') \gg &\simeq \\ &\simeq A(-q) \langle (b_{-q} + b_q^+) (b_q + b_{-q}^+) \rangle \ll a_k; a_k^+(t') \gg \end{aligned}$$

Posons

$$\nu_m = E - \tilde{\epsilon}_{k-q}$$

L'équation permet d'exprimer $\Gamma_2(E)$ en fonction de $\Gamma_1(E)$ puis $\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)$ en fonction de $\Gamma_1(E)$ seul

$$\Gamma_2(E) = -\Gamma_1(E) \frac{\nu_m - \Omega_q}{\nu_m + \Omega_q} + \frac{A(-q) N_2 G_k(E)}{\nu_m + \Omega_q}$$

$$\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) = \Gamma_1(E) \frac{2\Omega_q}{\nu_m + \Omega_q} + \frac{A(-q) N_2 G_k(E)}{\nu_m + \Omega_q}$$

soit en reportant la valeur de $\Gamma_1(E)$ tirée de

$$\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) = \frac{2A(-q) - \Omega_q}{\nu_m^2 - \Omega_q^2} \left\{ (N_1 + 1 - f_{k-q}) G_k(E) + \sum_{p \neq k} \Gamma_3(E) \dots \right\} + A(-q) \frac{N_2}{\nu_m + \Omega_q} G_k(E)$$

ou encore

$$\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) = \frac{2A(-q)}{\Omega_q} \left\{ (N_1 + 1 - f_{k-q}) G_k(E) + \sum_{p \neq k} \Gamma_3(E) \right\} \mathcal{P}_{ph} \dots + A(-q) \frac{N_2 (\nu_m - \Omega_q) G_k(E)}{\Omega_q^2} \cdot \frac{\Omega_q^2}{\nu_m^2 - \Omega_q^2}$$

soit

$$\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) = \frac{2A(-q)}{\Omega_q} \left\{ (N_1 + 1 - f_{k-q}) G_k(E) - \sum_{p \neq k} \Gamma_3(E) + \frac{N_2}{2} \left(\frac{\nu_m - \Omega_q}{\Omega_q} \right) G_k(E) \right\} \mathcal{P}_{ph}$$

obtenue en posant

$$\mathcal{P}_{ph} = \frac{\Omega_q^2}{\nu_m^2 - \Omega_q^2}$$

en remplaçant N_1 et N_2 par leurs valeurs tirées de IV-1 et 2

$$\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) = \frac{2A(-q)}{\Omega_q} \left\{ \left[\frac{\Omega_q}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} + \frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\Omega_q}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} \cdot \frac{\nu_m - \Omega_q}{\Omega_q} \right] G_k(E) + \sum_{p \neq k} \Gamma_3(E) \right\} \mathcal{P}_{ph}$$

(IV-4)

$$\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) = \frac{2A(-q)}{\Omega_q} \left\{ \left[\frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} + \frac{1}{2} - f_{k-q} \right] G_k(E) + \sum_{p \neq k} \Gamma_3(E) \right\} \mathcal{P}_{ph}$$

Considérons à présent la fonction de Green $\Gamma_3(t, t')$

$$\Gamma(t, t') = \ll a_{p-q}^+ a_p a_{k-q} ; a_k^+(t') \gg \quad p \neq k$$

$$[a_{p-q}^+ a_p a_{k-q}, a_k^+]^+ = a_{p-q}^+ a_p a_{k-q} a_k^+ + a_k^+ a_{p-q}^+ a_p a_{k-q} =$$

$$= a_{p-q}^+ (a_p a_{k-q} a_k^+ - a_k^+ a_p a_{k-q})$$

$$= a_{p-q}^+ (a_p a_{k-q} a_k^+ + a_p a_k^+ a_{k-q}) = 0$$

$$\text{car } p \neq k \text{ et } k \neq k-q \text{ car } q \neq 0$$

Dérivons $\Gamma_3(t, t')$ par rapport au temps. On obtient :

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \Gamma_3(t, t') &= (\epsilon_p + \epsilon_{k-q} - \epsilon_{p-q}) \Gamma_3(t, t') + \sum_{q_1} A(q_1) \left\{ \ll -a_{p-q+q_1}^+ (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) a_p a_{k-q} + \right. \\ &\quad \left. + a_{p-q}^+ a_{p-q_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) a_{k-q} + a_{p-q}^+ a_p a_{k-q-q_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) ; a_k^+(t') \gg \right\} + \\ &\quad + \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \left\{ \ll -a_{p-q+q_1}^+ a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1} a_p a_{k-q} + a_{p-q}^+ a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1} a_{p-q_1} a_{k-q} + \right. \\ &\quad \left. + a_{p-q}^+ a_p a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1} a_{k-q-q_1} ; a_k^+(t') \gg \right\} \end{aligned}$$

$$\text{soit } i \frac{d}{dt} \Gamma_3(t, t') = (\epsilon_p + \epsilon_{k-q} - \epsilon_{p-q}) \Gamma_3(t, t') + B(t, t') + C(t, t')$$

$$\text{avec } B(t, t') = \sum_{q_1} A(q_1) \left\{ \ll \quad ; \gg \right\}$$

$$C(t, t') = \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \left\{ \ll \quad ; \gg \right\}$$

ou encore

$$(IV-5) \quad (E - \epsilon_p - \epsilon_{k-q} + \epsilon_{p-q}) \Gamma_3(E) = B(E) + C(E)$$

$$B(t, t') = \sum_{q_1} A(q_1) \ll (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) \left\{ - \overbrace{a_{p-q_1}^+}^{+} a_p a_{k-q_1} + \right. \\ \left. + \overbrace{a_{p-q}^+}^{+} a_{p-q_1} a_{k-q} - \underbrace{a_{p-q}^+ a_p a_{k-q-q_1}}^{+} \right\}; a_k^+(t') \gg + \dots$$

En effectuant les contractions indiquées, il vient :

$$B(t, t') = \sum_{q_1} A(q_1) \ll (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) \left\{ -f_p a_{k-q} S(q_1, q) + f_{k-q} a_p S(k, p+q_1) \right. \\ \left. + f_{p-q} a_{k-q} S(q_1, q) - f_{p-q} a_p S(k, p+q_1) \right\}; a_k^+(t') \gg + \dots$$

soit

$$B(t, t') = A(q) (f_{p-q} - f_p) \ll a_{k-q} (b_q + b_{-q}^+); a_k^+(t') \gg - \\ - A(k-p) (f_{k-q} - f_{p-q}) \ll a_p (b_{k-p} + b_{p-k}^+); a_k^+(t') \gg + \dots$$

Nous pouvons, en première approximation, ne pas tenir compte du second terme du second membre de cette égalité car il fait intervenir une nouvelle fonction de Green

$$\ll a_p (b_{k-p} + b_{p-k}^+); a_k^+(t') \gg$$

et écrire :

$$B(E) \simeq A(q) (f_{p-q} - f_p) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)]$$

Cette approximation de $B(E)$ ne veut pas dire pour autant que la correction due au terme omis soit négligeable.

En effet la fonction de Green

$$\ll a_p (b_{k-p} + b_{p-k}^+) ; a_k^+(t') \gg$$

est de même ordre que $B(t, t')$ mais son calcul direct serait long et délicat. Nous serons donc amenés par la suite à préciser la valeur de ce terme.

La fonction de Green $C(t, t')$ se calcule de la même façon en tenant compte de la double sommation sur p_1 et q_1 . Il faut donc éviter de compter deux fois les mêmes diagrammes. De plus nous indiquons par des pointillés les contractions dont nous n'avons pas tenu compte car il est facile de s'apercevoir qu'ils sont en facteur d'un coefficient $V(k-p)$ et que ce type de contribution doit être négligé, comme nous l'avons fait pour le terme $B(t, t')$.

s'écrit alors sous la forme :

$$\begin{aligned} c(t, t') = \sum_{p_1} \sum_{q_1} V(q_1) \ll & \overbrace{a_{p-q+q}^+ a_{p_1-q}^+ a_{p_1} a_p a_{k-p}} + \\ & + \overbrace{a_{p-q}^+ a_p a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1} a_{k-q-q_1}} + \\ & + \overbrace{a_{p-q}^+ a_{p-q_1}^+ a_{p_1} a_{p-q_1} a_{k-q}} ; a_k^+(t') \gg \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C(t, t') = & \sum_{p_1} \ll V_{p-p-q} f_{p_1} a_{p-q}^+ a_p a_{k-q} - V_q f_p \overline{a_{p-q}^+ a_{p_1}} a_{k-q} + \\
 & + V_{k-p} f_{k-q} \overline{a_{p-k+p}^+ a_{p_1}} a_p ; a_k^+(t') \gg - \\
 & - \sum_{q_1} V(q_1) f_{p-q_1} \ll a_{p-q}^+ a_p a_{k-q} ; a_k^+(t') \gg + \\
 & + \sum_{p_1} V_{p-k+q} \ll f_{k-q} \overline{a_{p-q}^+ a_{p_1}} a_{p-p_1-k-q} \gg - \\
 & - \sum_{q_1} V(q_1) f_{p-q-q_1} \ll a_{p-q}^+ a_p a_{k-q} ; a_k^+(t') \gg + \\
 & + (1-f_p) \sum_{p_1} V_{p_1-p} \ll \overline{a_{p-q}^+ a_{p_1}} a_{k-q-p_1+p} ; a_k^+(t') \gg
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C(t, t') = & \sum_{q_1} V(q_1) (f_{p-q+q_1} - f_{p-q_1} - f_{k-q-q_1}) \Gamma_3(t, t') + \\
 & + V(q) \{ f_{k-q} (f_p - f_{p-q}) + f_{p-q} (1-f_p) \} G_k(t, t')
 \end{aligned}$$

En remplaçant B et C par leurs valeurs respectives dans l'équation IV-5 on obtient :

$$\begin{aligned}
 (E - \tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{k-q} + \tilde{\epsilon}_{p-q}) \Gamma_3(E) = & A(q) (f_{p-q} - f_p) (\Gamma_3(E) + \Gamma_2(E)) + \\
 & + \{ f_{k-q} (f_p - f_{p-q}) + f_{p-q} (1-f_p) \} G_k(E)
 \end{aligned}$$

Le dernier membre de cette équation se met sous la forme

$$(f_{p-q} - f_p) G_k(E) \left\{ \frac{f_{p-q}(1-f_p)}{f_{p-q} - f_p} - f_{k-q} \right\}$$

Introduisons la quantité

$$\tilde{\omega}_{p,q} = \tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{p-q}$$

Nous pouvons exprimer f_{p-q} en fonction de f_p

$$f_{p-q} = \frac{1}{\exp(\beta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\omega}_{p,q}) + 1)} = \frac{f_p}{(1-f_p) \exp(-\beta \tilde{\omega}_{p,q}) + f_p} = \frac{f_p}{D}$$

$$D = (1-f_p) \exp(-\beta \tilde{\omega}_{p,q}) + f_p$$

On obtient :

$$f_{p-q} - f_p = f_p \frac{1-D}{D}$$

$$f_{p-q} (1-f_p) = f_p \frac{(1-f_p)}{D}$$

$$\frac{f_{p-q} (1-f_p)}{f_{p-q} - f_p} = \frac{f_p (1-f_p)}{f_p (1-D)} = \frac{1-f_p}{(1-f_p)(1-\exp(-\beta \tilde{\omega}_{p,q}))}$$

$$= \frac{1}{2} \left(1 + \coth \left(\beta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{2} \right) \right)$$

En substituant cette valeur dans l'expression de $\Gamma_3(E)$ il vient :

$$(E - \tilde{\epsilon}_{k-q} - \tilde{\omega}_{p,q}) \Gamma_3(E) = (f_{p-q} - f_p) \left\{ A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] + \right.$$

$$\left. + V(q) \left[\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{1}{2} \coth \left(\beta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{2} \right) \right] G_k(E) \right\}$$

et

$$\Gamma_3(E) = \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} \left\{ A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] + \right.$$

$$(IV-6) \quad \left. + V(q) \left[\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{1}{2} \coth \left(\beta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{2} \right) \right] \cdot G_k(E) \right\}$$

Remarque : Le calcul de la fonction de Green $G_k(E)$ est effectué en vue d'obtenir l'expression de la conductivité électrique. Pour ce calcul nous serons amenés à faire les hypothèses suivantes :

i- La constante diélectrique dynamique $\epsilon(q, \nu_m)$ sera remplacée par la constante diélectrique $\epsilon(q, \omega_q)$ ce qui revient à négliger la partie imaginaire de $\epsilon(q, \nu_m)$.

ii- Le saut en énergie (energy gap) est considéré très petit devant $\tilde{\epsilon}_k$. La fonction de Green $G_k(E)$ possède alors un pôle en $E \simeq \tilde{\epsilon}_k$ ce qui revient à prendre

$$\nu_m \simeq \tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_{k-q} = \tilde{\omega}_{k,q}$$

iii- D'autre part du fait de l'interaction électron-phonon la constante diélectrique $\epsilon(q, \nu_m)$ est remplacée par une constante diélectrique effective qui possède deux pôles en $\nu_m = \pm \omega_q$. Ceci introduit dans les calculs une fonction de Dirac du type $\delta(\nu_m \pm \omega_q)$ qui assure le principe de conservation de l'énergie. La quantité

$$\nu_m/2\omega_q \coth \beta \frac{\omega_q}{2} \quad \text{qui intervient dans l'expression de } \Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) \text{ sera égale à } \frac{\eta}{2} \coth \beta \frac{\omega_q}{2}$$

$$\text{si } \nu_m = \eta \omega_q \quad (\eta = \pm 1)$$

iiii- De même le terme $\frac{1}{2} \coth \beta \tilde{\omega}_{p,q}$ qui figure dans l'expression de $C(t, t')$ peut être remplacé par

$$\frac{1}{2} \coth \beta \frac{\nu_m}{2} = \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2}$$

En effet la sommation sur p du terme $V(q)\Gamma_3(E)$ fait intervenir l'intégrale

$$I = V(q) \sum_p \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} \cdot \frac{1}{2} \coth \beta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{2}$$

soit

$$I = V(q) \sum_p \frac{1}{2} \coth \beta \tilde{\omega}_{p,q} (f_{p-q} - f_p) \left\{ P \frac{1}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} - i\pi \delta(\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}) \right\}$$

donc

$$I = V(q) \sum_p \frac{1}{2} \coth \beta \tilde{\omega}_{p,q} (f_{p-q} - f_p) P \frac{1}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} + \frac{1}{2} \coth \beta \nu_m \sum_p -i\pi (f_{p-q} - f_p) \delta(\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q})$$

Pour intégrer la partie réelle de cette expression on peut supposer que $\vec{k}$ est dirigé selon l'axe des z et $\vec{q}$ situé dans le plan xOy .

$\tilde{\omega}_{p,q}$ s'exprime alors en fonction des angles α et θ que forment respectivement $\vec{p}$ et $\vec{k}$

$$\vec{k} - \vec{q} = \vec{k}' \text{ et } \vec{k}$$

Il vient :

$$\tilde{\omega}_{p,q} = \frac{\tilde{p} \tilde{k}}{m} \left[\left(1 - \frac{\tilde{k}'}{\tilde{k}} \cos \theta\right) \cos \alpha - \frac{\tilde{k}'}{\tilde{k}} \sin \theta \cdot \sin \alpha \cdot \cos \varphi \right]$$

$$\text{et } \sum_p = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{\tilde{k}_F} \tilde{p}^2 d\tilde{p} \int_0^\pi \sin \alpha \cdot d\alpha \int_0^{2\pi} d\varphi$$

On peut intégrer la partie réelle de I par parties en tenant

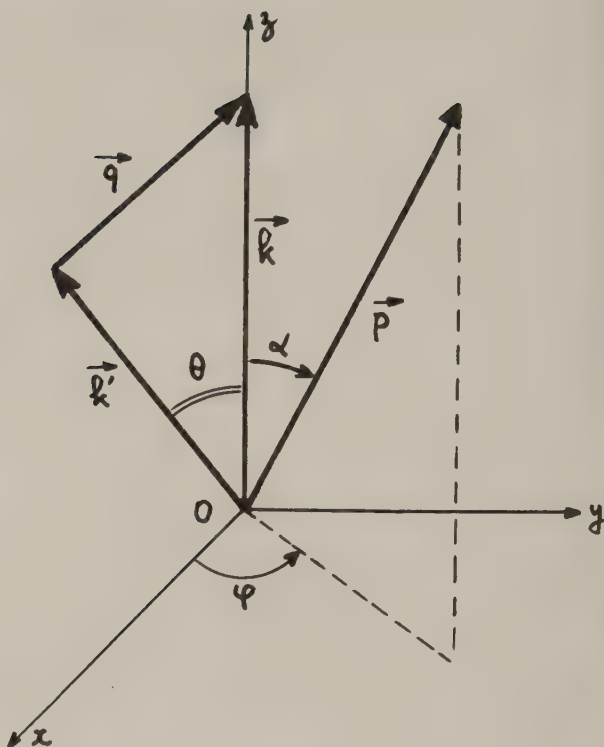
compte du fait que $\beta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{2} \coth \beta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{2} \longrightarrow 1$ quand $q \longrightarrow 0$

Or

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{a + b \cos \varphi} = \frac{2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \operatorname{Arctg} \frac{\sqrt{a^2 - b^2} \operatorname{tg} \varphi/2}{a + b} \quad (a > b)$$

donc

$$\mathcal{R}_e I = - \frac{V(q)}{2\pi^2} \int_0^{\tilde{k}_F} \beta f_p (1 - f_p) \tilde{p}^2 d\tilde{p} \int_0^\pi \frac{1}{2} \coth \beta \frac{\tilde{p} \tilde{k}}{m} \left[\left(1 - \frac{\tilde{k}'}{\tilde{k}} \cos \theta\right) \cos \alpha - \frac{\tilde{k}'}{\tilde{k}} \sin \theta \sin \alpha \right] \frac{\sin(\theta/2 - \alpha)}{\sin \theta/2} \sin \alpha \cdot d\alpha$$



$$\begin{aligned} \mathcal{R}_e I &= - \frac{V(q)}{\pi^2} \int_0^{k_F} \beta f_p (1-f_p) m \cdot \tilde{p} d\varepsilon_p \times \\ &\quad \times \frac{1}{2} \coth \beta \frac{\tilde{p} \tilde{k}}{m} \left(1 - \frac{\tilde{k}'}{\tilde{k}} \cos \theta \right) \\ &\simeq - \frac{V(q)}{\pi^2} m \cdot \tilde{k}_F \cdot \frac{1}{2} \coth \beta \frac{\tilde{k}_F \tilde{k}}{m} \left(1 - \frac{\tilde{k}'}{\tilde{k}} \cos \theta \right) \end{aligned}$$

comme $\tilde{k} \simeq \tilde{k}_F$ cette expression s'écrit :

$$\frac{V(q)}{\pi^2} m \tilde{k}_F \cdot \frac{1}{2} \coth \beta \cdot \frac{\tilde{\omega}_{k,q}}{2} \simeq \frac{1}{2} \coth \beta \frac{\nu_m}{2} \left[-\frac{V(q)}{\pi^2} m \tilde{k}_F \right]$$

soit

$$I \simeq \frac{1}{2} \coth \beta \frac{\nu_m}{2} \left\{ \sum_p V(q) \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} \right\}$$

ce qui démontre la propriété cherchée.

On obtient donc en regroupant les résultats IV-3, IV-4 et IV-6 le système d'équations

(-7)

$$\left\{ \begin{aligned} (E - \tilde{\epsilon}_k) \cdot G_k(E) &= \frac{1}{2\pi} + \sum_q A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] + \sum_{\substack{p,q \\ p \neq k}} V(q) \cdot \Gamma_3(E) \\ \Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) &= \frac{2 A(-q)}{\Omega_q} \left\{ \left(\frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} + \frac{1}{2} - f_{k-q} \right) G_k(E) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{p \neq k} \Gamma_3(E) \right\} \mathcal{P}_{ph} \\ \Gamma_3(E) &= \left\{ A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] + V(q) \left[\frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} + \frac{1}{2} - f_{k-q} \right] G_k(E) \right\} \\ &\quad \times \frac{f_{p-q} - f_p}{E - \tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{k-q} + \tilde{\epsilon}_{p-q}} \end{aligned} \right.$$

On remarque que ces équations conservent une symétrie due au couplage électron-réseau puisque $\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)$ s'exprime en fonction de $\Gamma_3(E)$ qui est elle même fonction de $\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)$

Posons

$$\mathcal{G}_{el} = \sum_{p \neq k} V(q) \frac{f_{p-q} - f_p}{E - \tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{k-q} + \tilde{\epsilon}_{p-q}}$$

Multiplions la dernière équation de (IV-7) par $V(q)$ et sommons sur

Il vient :

$$\sum_{p \neq k} V(q) \cdot \Gamma_3(E) = \left\{ A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] + V(q) \left[\frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} + \frac{1}{2} - f_{k-q} \right] G_k(E) \right\} \mathcal{G}_{el}$$

D'où le système :

-8)

$$\left\{ \begin{aligned} A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] - \sum_{p \neq k} V(q) \Gamma_3(E) \cdot \mathcal{P}_{ph} &= \\ &\quad V(q) \left[\frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} + \frac{1}{2} - f_{k-q} \right] \cdot \mathcal{P}_{ph} \cdot G_k(E) \\ A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] \mathcal{G}_{el} - \sum_{p \neq k} V(q) \Gamma_3(E) &= \\ &\quad - V(q) \left[\frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} + \frac{1}{2} - f_{k-q} \right] \mathcal{G}_{el} \cdot G_k(E) \end{aligned} \right.$$

soit

$$A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] = \frac{V(q) \cdot G_k(E)}{1 - \mathcal{P}_{el} \cdot \mathcal{P}_{ph}} \left\{ \left(\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \left(\beta \frac{\omega_q}{2} \right) \right) \times \right. \\ \left. \times \mathcal{P}_{ph} (1 + \mathcal{P}_{el}) \right\}$$

$$\sum_{p \neq k} V(q) \cdot \Gamma_3(E) = \frac{V(q) \cdot G_k(E)}{1 - \mathcal{P}_{el} \cdot \mathcal{P}_{ph}} \left\{ \left(\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \left(\beta \frac{\omega_q}{2} \right) \right) \times \right. \\ \left. \times \mathcal{P}_{el} (1 + \mathcal{P}_{ph}) \right\}$$

et en posant

$$\Gamma(E) = A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] + \sum_{p \neq k} V(q) \cdot \Gamma_3(E)$$

$$\Gamma(E) = \frac{V(q) \cdot G_k(E)}{1 - \mathcal{P}_{el} \cdot \mathcal{P}_{ph}} \left\{ \left(\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \right) [\mathcal{P}_{ph} (1 + \mathcal{P}_{el}) + \mathcal{P}_{el} (1 + \mathcal{P}_{ph})] \right\}$$

Pour faire une sommation sur tous les diagrammes nous avons vu qu'il fallait appliquer la R.P.A.

$$\mathcal{P}_{el} = \frac{\mathcal{P}_{oel}}{1 - \mathcal{P}_{oel}}$$

Par analogie posons :

$$\mathcal{P}_{ph} = \frac{\mathcal{P}_{oph}}{1 - \mathcal{P}_{oph}}$$

et obtenons

$$\Gamma(E) = \frac{V(q) \cdot G_k(E)}{1 - \mathcal{P}_{oel} - \mathcal{P}_{oph}} \left\{ \left(\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \left(\beta \frac{\omega_q}{2} \right) \right) (\mathcal{P}_{oph} + \mathcal{P}_{oel}) \right\}$$

Remarque

$\mathcal{P}_{ph}$ se met sous la forme :

$$\mathcal{P}_{ph} = \frac{\Omega_q^2}{\nu_m^2 - \Omega_q^2} = \frac{\frac{\Omega_q^2}{\nu_m^2}}{1 - \frac{\Omega_q^2}{\nu_m^2}} \implies \mathcal{P}_{oph} = \frac{\Omega_q^2}{\nu_m^2}$$

Le terme $(1 - \mathcal{P}_{oph} - \mathcal{P}_{oel})$ s'écrit alors

$$\begin{aligned} 1 - \mathcal{P}_{oph} - \mathcal{P}_{oel} &= (1 - \mathcal{P}_{oel}) \left(1 - \frac{\mathcal{P}_{oph}}{1 - \mathcal{P}_{oel}} \right) = (1 - \mathcal{P}_{oel}) \left(1 - \frac{1}{\nu_m^2} \cdot \frac{\Omega_q^2}{1 - \mathcal{P}_{oel}} \right) \\ &= (1 - \mathcal{P}_{oel}) \left(1 - \frac{\omega_q^2}{\nu_m^2} \right) = (1 - \mathcal{P}_{oel}) \left(\frac{\nu_m^2 - \omega_q^2}{\nu_m^2} \right) \\ &= \mathcal{E}(q, \nu_m) \frac{\nu_m^2 - \omega_q^2}{\nu_m^2} \end{aligned}$$

avec $\mathcal{E}(q, \nu_m) = 1 - \mathcal{P}_{oel}$

donc

$$\Gamma(E) = G_k(E) \frac{V(q)}{\mathcal{E}(q, \nu_m)} \frac{\nu_m^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2} \left\{ \left(\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth\left(\beta \frac{\omega_q}{2}\right) \right) (\mathcal{P}_{oel} + \mathcal{P}_{oph}) \right\}$$

Cette expression possède bien deux pôles simples $\nu_m = \pm \omega_q$ et nous pouvons définir une constante diélectrique effective

$$\mathcal{E}_{eff} = \mathcal{E}(q, \nu_m) \frac{\nu_m^2 - \omega_q^2}{\nu_m^2}$$

L'interaction est attractive quand ν_m est inférieur à l'énergie du phonon et devient répulsive dans le cas contraire. De plus il est évident que si $\nu_m \gg \omega_q$ la contribution des phonons à $\mathcal{E}_{eff}$ devient négligeable. D'autre part la $\sum_{p/k}$ qui intervient dans la définition de $\mathcal{E}(q, \nu_m)$ conduit à ne pas tenir compte de la partie imaginaire de ce terme et à remplacer la constante diélectrique dynamique $\mathcal{E}(q, \nu_m)$ par la constante diélectrique statique $\mathcal{E}_1(q, \omega_q)$ soit :

$$\mathcal{E}_{eff} = \mathcal{E}_1(q, \omega_q) \frac{\nu_m^2 - \omega_q^2}{\nu_m^2}$$

(Nous verrons par la suite que $\mathcal{E}_1(q, \omega)$ est une fonction paire de ω).

$\Gamma(E)$ s'écrit alors :

$$\Gamma(E) \simeq G_k(E) \frac{V(q)}{\mathcal{E}(q, \omega_q)} \cdot \frac{\nu_m^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2} \left\{ \left(\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth\left(\beta \frac{\omega_q}{2}\right) \right) (\mathcal{P}_{oel} + \mathcal{P}_{oph}) \right\}$$

En reportant cette valeur dans l'expression (IV-3) nous obtenons :

$$\frac{1}{2\pi} = \left\{ E - \tilde{\epsilon}_k - \sum_q \frac{V(q)}{\epsilon(q, \omega_q)} \cdot \frac{\nu_m^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2} \left(\frac{1}{2} - f_{k,q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} \right) \times \right. \\ \left. \times (\mathcal{P}_{oel} + \mathcal{P}_{oph}) \right\} G_k(E)$$

ou encore

$$\frac{1}{2\pi} = \left\{ E - \tilde{\epsilon}_k - \sum_q \left[\frac{V(q)}{\epsilon(q, \omega_q)} \cdot \frac{\nu_m^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2} \left(\frac{1}{2} - f_{k,q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - V(q) \left(\frac{1}{2} - f_{k,q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} \right) \right] \right\} G_k(E)$$

$G_k(E)$ possède un pôle pour :

$$E = \tilde{\epsilon}_k + \Gamma(E) = \tilde{\epsilon}_k + \Delta_k(E) + i \gamma_k(E)$$

avec

$$\Delta_k(E) = \mathcal{R}_e \sum_q V(q) \left\{ \frac{1}{2} - f_{k,q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{\nu_m^2}{\epsilon(q, \omega_q)(\nu_m^2 - \omega_q^2)} - 1 \right\}$$

(IV-9)

$$\gamma_k(E) = \mathcal{I}_m \sum_q V(q) \left\{ \frac{1}{2} - f_{k,q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{\nu_m^2}{\epsilon(q, \omega_q)(\nu_m^2 - \omega_q^2)} \right\}$$

et $G_{kk'}(E)$ se met sous la forme

(IV-10)

avec

$$G_{kk'}(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\delta_{k,k'}}{E - \tilde{\epsilon}_k - M_k(E)} \\ M_k(E) = \Delta_k(E) + i \gamma_k(E)$$

2°) Calcul de la fonction de distribution de l'électron

Nous avons obtenu (IV-10)

$$G_{kk'}(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\delta_{k,k'}}{E - \tilde{\epsilon}_k - M_k(E)}$$

On peut admettre en première approximation que le déplacement en énergie est faible et écrire $G_{kk'}(E)$ sous la forme simplifiée

$$G_{kk'}(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\delta_{k,k'}}{E - \tilde{\epsilon}_k}$$

Ceci nous permet de calculer aisément l'intensité spectrale de la fonction de corrélation $I_{kk'}(\omega)$ définie par :

$$(IV-11) \quad \langle a_k^+(t') a_k(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{kk'}(\omega) \cdot \exp -i\omega(t-t') \cdot d\omega$$

avec

$$G_{kk'}(\omega + i\varepsilon) - G_{kk'}(\omega - i\varepsilon) = -i (\exp \beta \omega + 1) I_{kk'}(\omega)$$

On obtient alors :

$$I_{kk'}(\omega) = \frac{\delta_{k,k'}}{\exp \beta \omega + 1} \delta(\omega - \tilde{\epsilon}_k)$$

puis en faisant $t = t'$ dans l'expression (IV-11)

$$f_k = \langle a_k^+ a_k \rangle = \frac{1}{\exp \beta \tilde{\epsilon}_k + 1}$$

La fonction de distribution que nous venons de calculer n'est donc pas celle de l'électron libre mais celle de la quasi-particule d'énergie $\tilde{\epsilon}_k$.

Remarque

Dans ce chapitre, l'expression formelle de la constante diélectrique de l'électron, existe sous deux formes légèrement différentes (pages 67 et 83). Il est facile de voir que ces expressions sont équivalentes : en effet, la fonction de Green du phonon possède un pôle en $E = \omega_q$ ce qui introduit au dénominateur de $\mathcal{P}_{el}$ la quantité $\omega_q - \tilde{\omega}_{p,q}$. De même la fonction de Green de l'électron possède un pôle en $E = \tilde{\epsilon}_k$ ce qui introduit au dénominateur de $\mathcal{P}_{el}$ la quantité $\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}$. Comme le principe de conservation de l'énergie impose à $|\nu_m|$ la valeur ω_q , l'auto-compatibilité des résultats des parties I et II est assurée.

CHAPITRE V

Constante diélectrique - Correction vertex

I - CONSTANCE DIELECTRIQUE DE L' ELECTRON

1°) Partie imaginaire

2°) Partie réelle

II - CORRECTION VERTEX

1°) Potentiel effectif

2°) Calcul de la correction due au vertex

RESUME DU CHAPITRE V

Ce chapitre est intermédiaire entre la partie consacrée au calcul des fonctions de Green et les applications qui en découlent du fait des relations qui existent entre celles-ci et les fonctions de corrélation.

Nous y précisons les valeurs des grandeurs introduites au chapitre IV puis nous redéfinissons un potentiel effectif pour écrire de façon plus condensée l'équation d'évolution de la fonction de Green de l'électron. Ceci nous permet de démontrer que la correction vertex fait intervenir un terme de la forme $1 - \cos(\vec{k}, \vec{q})$ qui tient compte de l'efficacité des collisions.

I - CALCUL DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE LA CONSTANCE
DIELECTRIQUE DE L'ELECTRON

Nous avons posé $\epsilon(q, \nu_m) = 1 - \mathcal{G}_{oel}$

avec
$$\mathcal{G}_{oel} = V(q) \sum_p \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\epsilon}_p + \tilde{\epsilon}_{p-q}} = V(q) \sum_p \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}}$$

où
$$\tilde{\omega}_{p,q} = \tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{p-q}$$

Faisons le changement de variable
$$-\vec{p}' = \vec{p} - \vec{q}$$

$\mathcal{G}_{oel}$ se met alors sous la forme :

$$\mathcal{G}_{oel} = V(q) \sum_{-p'} \frac{f_{p'} - f_{p'-q}}{\nu_m - \tilde{\epsilon}_{p'-q} - \tilde{\epsilon}_{p'}} = V(q) \sum_p \frac{f_p - f_{p-q}}{\nu_m + \tilde{\omega}_{p,q}}$$

Soit

$$\mathcal{G}_{oel} = V(q) \sum_p (f_{p-q} - f_p) \frac{2\tilde{\omega}_{p,q}}{\nu_m^2 - \tilde{\omega}_{p,q}^2}$$

Posons
$$\epsilon(q, \nu_m) = \epsilon_1(q, \nu_m) + i\epsilon_2(q, \nu_m)$$

où $\epsilon_1(q, \nu_m)$ et $\epsilon_2(q, \nu_m)$ désignent les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique. Il vient alors :

$$\begin{cases} \epsilon_1(q, \nu_m) = 1 - \frac{8\pi e^2}{q^2} \sum_p (f_{p-q} - f_p) \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{\nu_m^2 - \omega_{p,q}^2} \\ \epsilon_2(q, \nu_m) = \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} \sum_p (f_{p-q} - f_p) \delta(\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}) \end{cases}$$

La quantité $(f_{p-q} - f_p)$ s'écrit :

$$f_{p-q} - f_p = \frac{1}{\exp \beta \tilde{\omega}_{p,q} \cdot \exp \beta \tilde{\epsilon}_p + 1} - f_p = \frac{f_p (1 - f_p)}{f_p + \frac{1}{\exp (\beta \tilde{\omega}_{p,q} - 1)}}$$

$$f_{p-q} - f_p = f_p (1 - f_p) \frac{1}{N(\tilde{\omega}_{p,q}) + f_p}$$

où nous avons introduit la fonction de distribution :

$$N(\tilde{\omega}_{p,q}) = \frac{1}{\exp \beta \tilde{\omega}_{p,q} - 1}$$

Remarque : Dans la limite où $q \rightarrow 0$ $\omega_{p,q} \rightarrow 0$ et

$$N(\tilde{\omega}_{p,q}) \simeq \frac{1}{\beta \tilde{\omega}_{p,q}} \quad f_{p-q} - f_p \simeq \beta \tilde{\omega}_{p,q} \cdot f_p (1 - f_p)$$

c'est cette dernière expression qui est utilisée par Lindhard [108] pour calculer la constante diélectrique. Elle consiste à ne retenir que le premier terme du développement en série de Taylor de la fonction f_{p-q} au voisinage de $q = 0$.

1) Calcul de $\epsilon_2(q, \nu_m)$

$$\begin{aligned} \epsilon_2(q, \nu_m) &= \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \frac{2}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \frac{\tilde{p}^2 \cdot d\tilde{p}}{f_p + N(\tilde{\omega}_{p,q})} f_p (1 - f_p) \times \\ &\quad \times \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta \cdot \delta(\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}) \\ &= \frac{me^2}{\pi q^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \tilde{p} \cdot f_p (1 - f_p) d\tilde{E}_p \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta \times \\ &\quad \times \delta\left(\frac{\tilde{p}}{m} q \cos \theta - \frac{q^2}{2m} - \nu_m\right) \\ &= \frac{2me^2}{\beta q^2} \int \frac{\tilde{p} \cdot \beta \cdot f_p (1 - f_p) d\tilde{E}_p}{f_p + N(\nu_m)} \times \\ &\quad \times \int_0^\pi \frac{1}{|\frac{\tilde{p}q}{m}|} \sin \theta \cdot d\theta \cdot \delta\left(\cos \theta - \frac{\nu_m + \frac{q^2}{2m}}{\frac{\tilde{p}q}{m}}\right) \\ &= \frac{2me^2}{\beta q^2} \int \frac{\tilde{p} \cdot \beta \cdot f_p (1 - f_p)}{|\frac{\tilde{p}q}{m}| (f_p + N(\nu_m))} = \frac{4me^2 \tilde{k}_F}{\pi q^2} \frac{\pi}{2} \frac{1}{\frac{\tilde{k}_F q}{m} \beta \left[\frac{1}{2} + N(\nu_m)\right]} \end{aligned}$$

$$\epsilon_2(q, \nu_m) = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{k_a^2}{q^2} \cdot \frac{1}{\frac{\tilde{k}_F q}{m}} \cdot \frac{\nu_m}{\beta \nu_m \left[\frac{1}{2} + N(\nu_m) \right]}$$

Dans la limite où $q \rightarrow 0$ l'expression
 $\beta \nu_m \left[\frac{1}{2} + N(\nu_m) \right] \rightarrow 1$ et on retrouve l'expression de Lindhard.

2) Calcul de $\epsilon_1(q, \nu_m)$

$$\epsilon_1(q, \nu_m) = 1 - \frac{8\pi e^2}{q^2} \cdot \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int \frac{m \cdot \tilde{p} \cdot \tilde{p}_p (1 - \tilde{f}_p)}{N(\tilde{\omega}_{p,q}) + \tilde{f}_p} d\tilde{\epsilon}_p \times \\ \times \int_0^{2\pi} \sin \theta \cdot d\theta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{\nu_m^2 - \tilde{\omega}_{p,q}^2}$$

où θ désigne l'angle que forme $\vec{p}$ avec un vecteur normal que l'on peut choisir dans la direction de $\vec{k}$.

$$\epsilon_1(q, \nu_m) = 1 - \frac{m e^2}{\pi^2 \beta q^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int \frac{\tilde{p} \cdot \beta \cdot \tilde{p}_p (1 - \tilde{f}_p)}{[N(\tilde{\omega}_{p,q}) + \tilde{f}_p] \tilde{\omega}_{p,q}} d\tilde{\epsilon}_p \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta \frac{\tilde{\omega}_{p,q}^2}{\nu_m^2 - \tilde{\omega}_{p,q}^2}$$

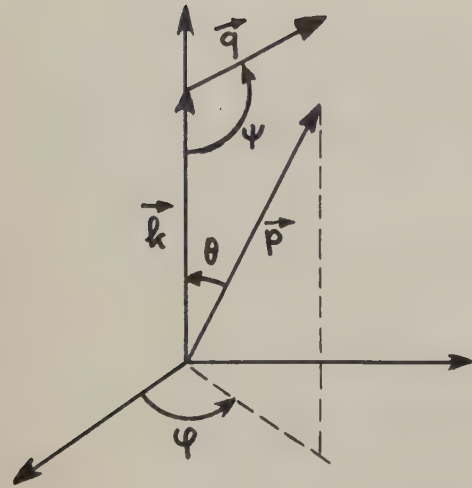
et

$$\epsilon_1(q, 0) = 1 + \frac{2m e^2}{\pi \beta q^2} \int \frac{\beta \tilde{f}_p (1 - \tilde{f}_p) \tilde{p}}{[N(\tilde{\omega}_{p,q}) + \tilde{f}_p] \tilde{\omega}_{p,q}} d\tilde{\epsilon}_p \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta$$

où nous avons négligé ν_m^2 devant $\tilde{\omega}_{p,q}^2$

Soit ψ l'angle formé par les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{q}$ on a :

$$\tilde{\omega}_{p,q} = \tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{p-q} = \frac{\tilde{p}q}{m} \cos(\theta + \psi) - \frac{q^2}{2m} \simeq \frac{\tilde{p}q}{m} \cos(\theta + \psi)$$



$\epsilon(q, \nu_m)$ peut être intégré par parties sur l'angle car on peut considérer que dans la limite où $q \rightarrow 0$ la quantité

$$\beta \tilde{\omega}_{p,q} \left(N(\tilde{\omega}_{p,q}) + f_p \right)$$

est voisine de l'unité.

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \epsilon_1(q, 0) &= 1 + \frac{2me^2}{\pi \beta q^2} \int \tilde{p} \beta f_p (1 - f_p) d\tilde{\epsilon}_p \times \\ &\quad \times \left[\frac{-\cos \theta}{\frac{\tilde{p}q}{m} \cos(\theta + \psi) \left\{ N\left[\frac{\tilde{p}q}{m} \cos(\theta + \psi)\right] + f_p \right\}} \right]_0^\pi \\ &= 1 + \frac{2me^2}{\pi \beta q^2} \int \tilde{p} \delta(\tilde{p} - \tilde{k}_F) d\tilde{\epsilon}_p \cdot \frac{1}{\frac{\tilde{p}q}{m} \cos \psi} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{N\left(\frac{\tilde{p}q}{m} \cos \psi\right) + f_p} - \frac{1}{N\left(-\frac{\tilde{p}q}{m} \cos \psi\right) + f_p} \right\} \\ &= 1 + \frac{2me^2}{\pi \beta q^2} \int \frac{\tilde{p} \delta(\tilde{p} - \tilde{k}_F) d\tilde{\epsilon}_p}{\frac{\tilde{p}q}{m} \cos \psi} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{N\left(\frac{\tilde{p}q}{m} \cos \psi\right) + f_p} + \frac{1}{N\left(\frac{\tilde{p}q}{m} \cos \psi\right) + 1 - f_p} \right\} \\ &= 1 + \frac{4me^2 \tilde{k}_F}{\pi q^2} \cdot \frac{1}{\beta \frac{\tilde{k}_F}{m} q \cos \psi} \cdot \frac{1}{N\left(\frac{\tilde{k}_F q}{m} \cos \psi\right) + \frac{1}{2}} \end{aligned}$$

(V-0)

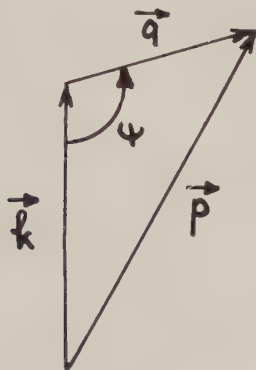
$$\epsilon_1(q, 0) \simeq 1 + \frac{k_q^2}{q^2} \cdot \frac{1}{\beta \tilde{\omega}_{k,q} \left[N(\tilde{\omega}_{k,q}) + \frac{1}{2} \right]}$$

car $|k| \simeq |k_F|$

Remarque :

Dans ce calcul nous avons introduit l'angle ψ que forment les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{q}$ car nous nous sommes limités pour le calcul du potentiel d'interaction électron-phonon aux processus de type $\mathcal{N}$.

Dans ce cas on a la figure suivante :



la distribution est alors centrée sur la fréquence du phonon $\omega_{k,q} = \pm c q$. Alors que si nous avons choisi comme Lindhard un vecteur normal dans la direction de $\vec{q}$ ($\psi=0$) la distribution se serait trouvée centrée sur la fréquence typique de l'électron $v_F q$.

II - CORRECTION VERTEX

1°) Potentiel effectif

Lors du calcul qui précède nous n'avons pas tenu compte des termes qui ne sont pas directement factorisables et qui constituent la partie due au vertex. Avant de calculer cette correction, il est commode de simplifier les équations d'évolution. A cet effet réécrivons le système d'équations précédemment obtenu :

$$\left\{ \begin{aligned} (E - \epsilon_k) G_k(E) &= \frac{1}{2\pi} + \sum_q A(q) \{ \Gamma_1(E) + \Gamma_2(E) \} + \sum_{p,q} V(q) \Gamma_3(E) \\ A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] &= V(q) \cdot \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\nu_m}{\omega_q} \coth \left(\beta \frac{\omega_q}{2} \right) - f_{k-q} \right) G_k(E) + \sum_p \Gamma_3(E) \right] \mathcal{G}_{ph} \right. \\ &\quad \left. \Gamma_3(E) = \left\{ A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] + V(q) \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \left(\beta \frac{\omega_q}{2} \right) - f_{k-q} \right) \times \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \times G_k(E) \right] \right\} \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} + \dots \right. \end{aligned} \right.$$

Posons

$$h(p, q) = \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} \cdot V(q) \quad \text{et éliminons} \quad G_k(E)$$

entre les deux dernières équations.

Il vient :

$$(V-1) \quad A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] \frac{1 + \mathcal{G}_{ph}}{\mathcal{G}_{ph}} - \sum_p V(q) \cdot \Gamma_3(E) - V(q) \frac{\Gamma_3(E)}{h(p, q)} = 0$$

Comme les deux premiers termes de (V-1) sont indépendants de $\vec{p}$ il en résulte que le quotient $\frac{\Gamma_3(E)}{h(p, q)}$ est indépendant de $\vec{p}$.

D'autre part en intégrant sur p il vient :

$$(V-2) \quad A(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] \frac{1 + \mathcal{G}_{ph}}{\mathcal{G}_{ph}} = \sum_p V(q) \Gamma_3(E) \frac{1 + \mathcal{G}_{ph}}{\mathcal{G}_{ph}}$$

Puis en appliquant la R.P.A.

$$A(q) [\tau_1(E) + \tau_2(E)] \mathcal{G}_{oel} = \sum_p V(q) \tau_3(E) \mathcal{G}_{oph}$$

La relation de dispersion $1 - \mathcal{G}_{oel} - \mathcal{G}_{oph} = 0$ introduit le changement de fréquence $\Omega_{pl} \rightarrow \omega_q$ et permet d'introduire un potentiel effectif d'interaction $B(q)$ défini par :

$$\begin{aligned} A(q) [\tau_1(E) + \tau_2(E)] + \sum_p \tau_3(E) &= B(q) [\tau_1(E) + \tau_2(E)] \\ &= \frac{A(q)}{1 - \mathcal{G}_{oel}} [\tau_1(E) + \tau_2(E)] \end{aligned}$$

Tout se passe donc comme si l'hamiltonien du système s'écrivait :

$$H = \sum_q \omega_q b_q^\dagger b_q + \sum_k \tilde{\epsilon}_k a_k^\dagger a_k + \sum_{k,q} B(q) (b_q + b_{-q}^\dagger) a_{k+q}^\dagger a_k$$

Expression dans laquelle interviennent à présent les énergies des quasi particules ω_q et $\tilde{\epsilon}_k$.

De plus on peut remarquer que les relations (V-1) et (V-2) permettent d'écrire, par élimination de $A(q) [\tau_1(E) + \tau_2(E)]$, une relation intégrale pour

(V-3)

$$\tau_3(E) = \sum_p \tau_3(E) \cdot \frac{\hbar p q}{\mathcal{G}_{el}} \simeq -C(\vec{k}, \vec{q}) \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|} \delta(p - k_F)$$

2°) Calcul de la correction due au vertex

Nous pouvons reprendre les calculs antérieurs en faisant l'hypothèse d'un potentiel effectif. A cet effet il suffit de faire

et $\begin{matrix} V(q) \longrightarrow 0 \\ \epsilon_k \longrightarrow \tilde{\epsilon}_k \end{matrix}$, $A(q) \longrightarrow B(q)$, $\Omega_{pl} \longrightarrow \omega_q$ dans les équations du paragraphe précédent.

On obtient alors :

$$\left\{ \begin{aligned} (E - \tilde{\epsilon}_k) G_k(E) &= \frac{1}{2\pi} + \sum_q B(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] \\ B(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] &= 2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} \left\{ \left(\frac{1}{2} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} - f_{k-q} \right) G_k(E) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_p \Gamma_3(E) \right\} \frac{\omega_q^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2} \\ (\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}) \Gamma_3(E) &= B(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] (f_{p-q} - f_p) + \\ &\quad + B(k-p) [\Gamma_1'(E) + \Gamma_2'(E)] (f_{k-q} - f_{p,q}) \end{aligned} \right.$$

où $\Gamma_1'(E)$ et $\Gamma_2'(E)$ sont respectivement les transformées de Fourier des fonctions de Green $\ll a_p b_{k-p} ; a_k^+(t) \gg$ et $\ll a_p b_{p-k} ; a_k^+(t) \gg$

La relation (V-3) permet de supposer qu'il existe des solutions de la forme

$$\sum_p \Gamma_3(E) = -g(k, q) \left[\frac{1}{2} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} - f_{k-q} \right] G_k(E)$$

où $g(k, q)$ est une fonction à déterminer.

On obtient alors :

$$B(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] = \frac{2B^2(q)}{\omega_q} [1 - g(k, q)] \times \\ \times \left[\frac{1}{2} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} - f_{k-q} \right] G_k(E) \frac{\omega_q^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2}$$

et

$$(V-4) \quad G_k(E) = \frac{1}{2\pi (E - \tilde{\epsilon}_k - \sum_q 2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} [1 - g(k, q)] \times \\ \times \left[\frac{1}{2} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \beta \frac{\omega_q}{2} - f_{k-q} \right] \frac{\omega_q^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2}}$$

Pour déterminer $g(k, q)$ nous tiendrons compte des remarques suivantes :

i - Si $\nu_m \rightarrow 0$, $B(q) [\Gamma_1(E) + \Gamma_2(E)] \rightarrow 0$
 et $g(k,0) = 1$

ii - La fonction $g(k,q)$ est supposée indépendante de E donc de ν_m . On peut donc effectuer les calculs au voisinage de $\nu_m = 0$.

iii - Les fonctions de Green $\Gamma_1'(E)$ et $\Gamma_2'(E)$ se déduisent de $\Gamma_1(E)$ et $\Gamma_2(E)$ par substitution de $\vec{k} - \vec{p}$ à $\vec{q}$ dans ces dernières.

On obtient alors successivement :

$$B(k-p) [\Gamma_1'(E) + \Gamma_2'(E)] = 2 \frac{B^2(k-p)}{\omega_{k-p}} [1 - g(k, k-p)] \times$$

$$\times \left[\frac{1}{2} + \frac{\nu_m}{2\omega_{k-p}} \coth \beta \omega_{k-p} - f_p \right] \frac{\omega_{k-p}^2}{\nu_m - \omega_{k-p}^2} \cdot G_k(E)$$

et

$$-g(k,q) \left[\frac{1}{2} - n_{k-q} \right] = \frac{2B^2(q)}{\omega_q} [1 - g(k,q)] \left(\frac{1}{2} - n_{k-q} \right) \frac{\omega_q^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2} \sum_p \frac{f_{p-q} - f_p}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} +$$

$$+ \sum_p 2 \frac{B^2(k-p)}{\omega_{k-p}} [1 - g(k, k-p)] \left(\frac{1}{2} - n_p \right) \frac{\omega_{k-p}^2}{\nu_m^2 - \omega_{k-p}^2} \cdot \frac{f_{k-q} - f_{p-q}}{\nu_m - \omega_{p,q}}$$

or

$$\frac{2B^2(q)}{\omega_q} = 2 \left[\frac{4\pi Z e^2}{k_s^2} \right]^2 \frac{N}{2M \omega_q^2} q^2 = \left(\frac{\pi^2 Z}{m k_F} \right)^2 \frac{\tilde{k}_F^3}{3\pi^2 Z} \frac{1}{\frac{2}{3} Z \tilde{E}_F}$$

$$= \frac{\pi^2}{m k_F} = 2 \frac{B_{k-p}^2}{\omega_{k-p}}$$

et

$$\frac{n_{p-q} - n_p}{\nu_m - \omega_{p,q}} = 2 \sum_p \frac{(f_{p-q} - f_p) \cdot \tilde{\omega}_{p,q}}{\nu_m^2 - \tilde{\omega}_{p,q}^2} = -2 \sum_p \frac{\partial f_p}{\partial \tilde{E}_p} \cdot \frac{\tilde{\omega}_{p,q}^2}{\nu_m^2 - \tilde{\omega}_{p,q}^2}$$

$$\approx 2 \sum_p \frac{\partial f_p}{\partial \tilde{E}_p} = -\frac{m \tilde{k}_F}{\pi^2}$$

On en déduit

$$(V-5) \quad -g(k, q) \left[\frac{1}{2} - f_{k-q} \right] = [1 - g(k, q)] \left(\frac{1}{2} - f_{k-q} \right) - \\ - 2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} \sum_p [1 - g(k, k-p)] \left(\frac{1}{2} - n_p \right) \frac{f_{k,q} - f_{p,q}}{\nu_m - \omega_{p,q}}$$

Posons $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q}$ et cherchons un développement limité

de

$$f_{k'} - f_{p-q} = f_{k'} - f_{k'-q}, \quad \text{avec} \quad \vec{k} - \vec{q} = \vec{p} - \vec{q} = \vec{q}' = \vec{k} - \vec{p}$$

$$f_{k'} - f_{p-q} = \tilde{\omega}_{k',q'} \frac{\partial f_{k'}}{\partial \tilde{\epsilon}_{k'}} = (\tilde{\epsilon}_{k'} - \tilde{\epsilon}_{p-q}) \frac{\partial f_{k'}}{\partial \epsilon_{k'}}$$

de plus $\frac{1}{2} - f_{k-q} \simeq \frac{1}{2} - f_{k'} = f_{k_F} - f_{k'} \simeq (\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_{k'}) \frac{\partial f_{k'}}{\partial \epsilon_{k'}}$

Reportons ces valeurs dans l'équation (V-5).

Il vient :

$$(\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_{k'}) \frac{\partial f_{k'}}{\partial \epsilon_{k'}} = 2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} \sum_p [1 - g(k, k-p)] (\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_p) \frac{\partial f_p}{\partial \epsilon_p} \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{k'} - \tilde{\epsilon}_{p-q}}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} \cdot \frac{\partial f_{k'}}{\partial \epsilon_{k'}}$$

$$\frac{\partial f_{k'}}{\partial \epsilon_{k'}} = 2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} \sum_p [1 - g(k, k-p)] \frac{\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_p}{\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_{k'}} \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F) \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_{k'} - \tilde{\epsilon}_F) \frac{\tilde{\epsilon}_{k'} - \tilde{\epsilon}_{p-q}}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}}$$

$$= 2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} \sum_p [1 - g(k, k-p)] \frac{\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_p}{\tilde{\epsilon}_F - \tilde{\epsilon}_{k'}} \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{k'}) \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F) \frac{\tilde{\epsilon}_{k'} - \tilde{\epsilon}_{p-q}}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}}$$

$$= 2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} \sum_p [1 - g(k, k-p)] \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F) \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_{k'} - \tilde{\epsilon}_F)$$

et

$$1 = -2 \frac{B^2(q)}{\omega_q} \sum_p [1 - g(k, k-p)] \frac{\tilde{\omega}_{p,q}}{\nu_m - \tilde{\omega}_{p,q}} \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F)$$

$$1 \simeq + \frac{\pi^2}{m k_F} \sum_p [1 - g(k, k-p)] \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F)$$

En remplaçant le signe $\sum$ par une intégrale on obtient :

$$1 = \frac{1}{4\pi k_F} \int_0^{k_F} p \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F) d\tilde{\epsilon}_p \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi [1 - g(k, k-p)] \sin \alpha \cdot d\alpha$$

où α désigne l'angle de $\vec{k}$ et $\vec{p}$. En tenant compte de (1) il est

facile de voir que $g(k, k-p) = \cos \alpha$ est solution de cette équation.

$$1 = \frac{2\pi}{4\pi k_F} \int p \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F) d\tilde{\epsilon}_p \int_0^\pi 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cdot 2 \sin \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\alpha}{2} d\alpha$$

$$1 = \frac{4}{k_F} \int p \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F) d\tilde{\epsilon}_p \int_0^1 u^3 du$$

$$1 = \frac{1}{k_F} \int p \cdot \delta(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_F) d\tilde{\epsilon}_p$$

On prendra donc

$$g(k, q) = g(k, k-k') = \cos \theta$$

où θ désigne l'angle de $\vec{k}$ et $\vec{k}'$.

En reportant cette valeur dans l'équation (V-4) on obtient :

$$(V-5) \quad G_k(E) = \frac{1}{2\pi (E - \tilde{\epsilon}_k - \sum_q \frac{2B^2(q)}{\omega_q} (1 - \cos \theta) \times \left[\frac{1}{2} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \left(\beta \frac{\omega_q}{2} - \frac{p}{k-q} \right) \right] \frac{\omega_q^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2}}$$

C H A P I T R E V I

Applications

I - ENERGIE DU QUASI-ELECTRON

- 1°) Calcul de $\tilde{\epsilon}_k$
- 2°) Calcul de l'énergie d'échange

II - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

- 1°) Calcul de σ
- 2°) Comparaison avec les résultats expérimentaux
- 3°) Calcul du pouvoir thermoélectrique
et de la conductivité thermique électronique

III- CONDUCTIVITE THERMIQUE DU RESEAU

- 1°) Calcul de la fonction de Green
- 2°) Calcul de la conductivité thermique
- 3°) Comparaison avec la méthode variationnelle.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE VI

Nous étudions les fonctions de Green relatives aux phonons et aux électrons. Ces fonctions de Green sont étroitement liées aux fonctions de corrélation dépendantes du temps. Dans ce chapitre, nous calculons les correctifs à apporter aux résultats classiques concernant la largeur de la bande de conduction, l'énergie d'échange et l'énergie de cohésion des métaux simples. Puis, nous nous replaçons dans le formalisme de Kubo pour calculer les résistivités thermiques et électriques ainsi que le pouvoir thermoélectrique.

Une dernière étude porte sur la conductivité thermique due au réseau et montre qu'il est possible d'obtenir une expression satisfaisante de cette grandeur bien que le modèle hamiltonien choisi ne comporte pas de termes d'interaction phonons-phonons.

I - ENERGIE DE LA QUASI-PARTICULE

1°) Calcul de

L'énergie du quasi-électron rapportée au niveau de Fermi a été définie par :

$$(1) \quad \tilde{\epsilon}_k = \frac{k^2}{2m} - \mu - \sum_q V(q) \cdot f_{k-q}(\tilde{\epsilon}_{k-q}) \quad , \quad f_{k-q}(\tilde{\epsilon}_{k-q}) = \frac{1}{\exp \beta \tilde{\epsilon}_{k-q} + 1} \quad (2)$$

posons :

$$\Delta(k) = \sum_q V(q) \cdot f_{k-q}(\tilde{\epsilon}_{k-q}) \quad (3)$$

L'expression (3) diffère de celle proposée par Abrikosov [93], page 185], par le fait que ce dernier utilise la fonction de Green de l'électron libre pour définir la fonction de distribution de la quasi-particule.

En remplaçant $\tilde{\epsilon}_{k-q}$ par $\epsilon_{k-q} - \Delta(k-q)$ dans (3) et la sommation sur q par :

$$\frac{1}{8\pi^3} \int q^2 dq \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

il vient :

$$(4) \quad \Delta(k) = \frac{me^2}{\beta \pi k} \int_0^\infty \frac{dq}{q} \left\{ \log \left| 1 + \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} [(k-q)^2 - 2m \Delta_{k-q} - k_F^2] \right\} \right| - \log \left| 1 + \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} [(k+q)^2 - 2m \Delta_{k+q} - k_F^2] \right\} \right| \right\}$$

A basse température $\beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow \infty$. Les fonctions exponentielles ne sont importantes que si :

$$(k \pm q)^2 + 2m \Delta_{k \pm q} \leq k_F^2 \quad (5)$$

soient q_1 et q_2 les valeurs de q telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} (k - q_1)^2 - 2m \Delta_{k-q_1} = k_F^2 \\ (k + q_2)^2 - 2m \Delta_{k+q_2} = k_F^2 \end{array} \right. \quad (6)$$

$$(7)$$

La condition (5) étant vérifiée, on peut négliger 1 devant l'exponentielle et écrire :

$$\Delta(k) = \frac{e^2}{2\pi|k|} \left\{ \int_0^{q_1} \frac{dq}{q} \left[k_F^2 + 2m \Delta(k-q) - (k-q)^2 \right] - \int_0^{q_2} \frac{dq}{q} \left[k_F^2 + 2m \Delta(k+q) - (k+q)^2 \right] \right\}$$

Supposons que la fonction $\Delta(k \pm q)$ soit lentement variable au voisinage des limites supérieures de l'intégration (cette propriété sera vérifiée ultérieurement). On obtient alors par intégration par parties :

$$\Delta(k) = \frac{e^2}{\pi k} \left[\int_0^{q_1} \text{Log}|q| \cdot (k-q) dq + \int_0^{q_2} \text{Log}|q| \cdot (k+q) dq \right]$$

L'intégrale sur q est élémentaire et conduit au résultat suivant :

$$\Delta(k) = \frac{e^2}{\pi k} \left[\frac{q_1^2 - 2kq_1}{2} \text{Log}|q_1| - \frac{q_2^2 + 2kq_2}{2} \text{Log}|q_2| - \frac{q_1^2 - q_2^2}{4} + (q_1 + q_2)k \right] \quad (8)$$

La comparaison des équations (6) et (7) montre qu'il faut prendre

$$q_1 - k = k + q_2 \quad \text{soit} \quad q_1 = 2k + q_2$$

et en reportant la valeur de q_1 dans (8), il vient :

$$\Delta(k) = \frac{e^2}{\pi k} \left[\frac{q_2^2 + 2kq_2}{2} \text{Log} \frac{2k+q_2}{q_2} + k(k+q_2) \right]$$

Il est commode de poser $\tilde{k} = k + q_2$ pour mettre $\Delta(k)$ sous la forme :

$$\Delta(k) = \frac{e^2 \tilde{k}}{\pi} \left[1 + \frac{\tilde{k}^2 - k^2}{2\tilde{k}k} \cdot \text{Log} \frac{\tilde{k}+k}{\tilde{k}-k} \right] \quad (9)$$

avec d'après (7) :

$$\Delta(\tilde{k}) = \frac{\tilde{k}^2 - k_F^2}{2m} \quad (9')$$

Si l'on change $\tilde{k}$ en k , (9) s'écrit : $(k \rightarrow \tilde{k})$

$$\Delta(\tilde{k}) = \frac{e^2 k}{\pi} \left[1 + \frac{k^2 - \tilde{k}^2}{2k\tilde{k}} \cdot \text{Log} \left| \frac{k+\tilde{k}}{k-\tilde{k}} \right| \right]$$

puis en tenant compte des relations (9) et (9'), on obtient :

$$\tilde{k}^3 - \left[k_F + \frac{4me^2}{\pi} k \right] \tilde{k}_F + 2m.k.\Delta(k) = 0$$

Cette équation du troisième degré en $\tilde{k}$ admet pour solutions :

$$\tilde{k} = \lambda \cos \varphi, \quad \lambda = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{k_F^2 + \frac{4me^2}{\pi} k}, \quad \cos 3\varphi = \frac{-8mk\Delta(k)}{\lambda^3}$$

pour $k=0$ $\cos 3\varphi = 0 \implies \cos \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2}$

et $\tilde{k}(k=0) = k_F$

pour $k=k_F$

$$\tilde{k}(k=k_F) = \tilde{k}_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} (k_F^2 + k_s^2)^{1/2} \cos \left\{ \frac{1}{3} \text{Arc. cos} \frac{-m k_F \Delta(k_F)}{\left(\frac{k_F^2 + k_s^2}{3} \right)^{3/2}} \right\}$$

où k_s est la constante d'écran de Thomas-Fermi.

$$\left(k_s^2 = \frac{4 m e^2}{\pi} k_F \right)$$

On voit donc que le fait de tenir compte de la nouvelle dépendance en énergie de la fonction de distribution ne modifie en rien le résultat obtenu par la théorie de Hartree-Fock au voisinage de $k=0$. Par contre, au voisinage de la surface de Fermi, tout se passe comme s'il se produisait un faible effet d'écran compensé par la variation corrélative de $\Delta(k)$ qui apparaît dans le terme en cosinus.

En outre, contrairement aux autres théories — en particulier à celle proposée par Bohm et Pines [109] pour laquelle le choix de la constante d'écran est incertain — la valeur de $\tilde{k}_0$ est, pour ce modèle, déterminée univoquement pour chaque valeur de k_F et par conséquent pour chaque métal.

Nous avons calculé $\tilde{k}_0$ et $\Delta(k_F)$ pour différents métaux. La connaissance de ces grandeurs permet de déterminer la largeur de la bande de conduction par l'expression :

$$\hat{\Delta} = \tilde{\epsilon}(k_F) - \tilde{\epsilon}(0) = \frac{k_F^2}{2m} + \frac{2e^2 k_F}{\pi} - \Delta(k_F)$$

Ces résultats sont reportés sur le tableau ci-dessous :

	Na	Li	Be	Mg	Al
$\tilde{k}_0/k_F$	1,28	1,25	1,165	1,22	1,182
$\frac{\Delta(k_F)}{e^2 k_F / n}$	1,96	1,89	1,63	1,79	1,68
Δ_{HF}	7,4	9,9	23,5	13,6	20
$\tilde{\Delta}$	3,4	5,3	17,8	8,3	14,5
Δ_{exp}	3,5	3,7	13,8	6,3	11,9

(les énergies sont exprimées en eV.)

Les valeurs trouvées sont comparées aux valeurs obtenues à partir de la théorie de Hatree-Fock (Δ_{HF}) et aux valeurs expérimentales (Δ_{exp}) dues à Skinner [110] et utilisées par D. Pines [86]. Les valeurs de Δ_{HF} sont légèrement supérieures à celles proposées par Pines car ce dernier utilise la valeur expérimentale de l'énergie de Fermi pour calculer le terme $\frac{e^2 k_F}{n}$.

Ce tableau montre une bonne concordance entre nos valeurs théoriques et les valeurs expérimentales puisque seul le résultat obtenu pour le lithium s'écarte assez sensiblement de la réalité. Ceci est dû au fait que pour ce métal l'énergie de l'électron calculée par le modèle de Sommerfeld est anormalement élevée (4,8 eV.). De plus, comme le rapport $\tilde{k}_0/k_F$ s'écarte peu de la valeur 1,22 ($\pm 5\%$) pour des corps aussi différents que le béryllium et le sodium montre que $\Delta(k)$ est une fonction assez lentement variable. En effet le calcul de $\frac{d\Delta(k)}{dk}$ conduit à :

Pour les métaux déjà cités, les valeurs de :

	Na	Li	Be	Mg	Al
$\frac{m}{k_F} \left(\frac{d\Delta(k)}{dk} \right)_{k_F}$	≈ 0 ($6 \cdot 10^{-3}$)	- 0,07	- 0,14	- 0,10	- 0,14

Ces valeurs ne donnent un ordre de grandeur de la variation de $\Delta(k)$ au voisinage de k_F car un terme d'ordre $d\Delta(k')/dk'$ a été négligé au cours d'une intégration. On voit cependant que pour le sodium par exemple la densité d'états à la surface de Fermi, loin de prendre la valeur infinie de la théorie de Hartree-Fock, prend des valeurs voisines de la théorie de Sommerfeld et ceci s'applique à toute autre quantité qui dépend de cette densité. En particulier, on obtient une masse effective m^* pour le sodium très voisine de m .

2°) Calcul de l'énergie d'échange.

Afin de tester la précision de cette méthode, nous avons calculé l'énergie de cohésion par particule de deux métaux alcalins. Les valeurs de l'énergie cinétique des électrons, de l'effet moyen de l'interaction coulombienne entre les électrons et de l'énergie ionique ont été empruntées à Pines [86]. Le terme d'énergie d'échange a été calculé en supposant la fonction $\Delta(k)$ très lentement variable dans le domaine d'intégration (Pour le Sodium et le Lithium, la variation de $\Delta(k)$ est respectivement de $0,04 \cdot \frac{e^2 k_F}{\pi}$ et $0,11 \cdot \frac{e^2 k_F}{\pi}$ quand k décrit l'intervalle $(0 \text{ à } \pi k_F)$).

Nous avons reporté sur un même tableau les valeurs de l'énergie de cohésion par particule obtenues par les théories de Hartree (E_H) de Hartree-Fock (E_{HF}), les valeurs théoriques obtenues $\tilde{E}$ et les valeurs expérimentales E_{exp} . Les énergies sont exprimées en k.cal/mole (1 eV = 23,053 k.cal/mole).

	E_H	E_{HF}	$\tilde{E}$	E_{exp}
Li	+ 74,4	- 17,0	-29,8	- 36,5
Na	+ 67,6	- 6,8	- 28	- 26

Ce calcul présente donc l'avantage de donner des valeurs d'énergie de cohésion pour les métaux alcalins en bon accord avec les valeurs expérimentales tout en conservant l'ordre de grandeur de la largeur de bande. Le résultat obtenu est particulièrement remarquable pour le sodium.

Certains auteurs [111, 112 et 113] ont montré que l'interaction électron-phonon ne pouvait affecter la forme de la surface de Fermi mais qu'il était possible qu'un terme d'interaction coulombienne puisse la modifier tout en conservant son volume (fait vérifié par l'expérience). Aussi n'avons nous pas cherché à mettre en évidence l'influence de l'interaction électron-phonon. Cependant, une analyse plus détaillée de ce terme reste nécessaire au voisinage de $k = 0$ (En effet, Holstein [79] a montré que la partie réelle du terme d'interaction électron-phonon

qui figure dans $G_{kk'}(E)$ est d'ordre $K_B \Theta_D$ au voisinage de k_F mais divergeait pour $k \rightarrow 0$).

Nos résultats permettent de déterminer systématiquement les corrections à apporter sur la largeur de Bande et l'énergie d'échange pour chaque métal. La démonstration repose sur l'hypothèse d'une fonction $\Delta(k)$ lentement variable et cette hypothèse est assez bien confirmée par les résultats obtenus.

Remarque :

Il est en outre facile de vérifier que notre calcul satisfait au principe de conservation du nombre de particules.

En effet pour un modèle d'électrons libres, le nombre de particules par unité de volume est $k_F^3 / 3\pi^2$. Or lorsque k varie de 0 à k_F , $\tilde{k}(k)$ varie de k_F à une valeur très proche de $\sqrt[3]{2} = 1,26$ ($1,22 k_F \pm 5\%$). Si l'on tient de plus compte que l'"électron habillé" possède une masse effective différente de celle de l'électron libre, le calcul conduit à un nombre de particules :

$$N' = \frac{1,26 k_F^3 - k_F^3}{3\pi^2} \approx N$$

II - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

1°) Calcul de σ

On sait que, dans le cas d'un système d'électrons et de phonons en faible interaction, les courants électrique et thermique sont des fonctions linéaires du champ électrique et du gradient de température (relations III-11). Comme les phonons ne portent pas de charge électrique le courant électrique est de nature purement électronique tandis que le courant thermique est la somme de deux termes : le courant thermique électronique et le courant thermique dû au réseau (phonons). On peut donc écrire :

$$J = J_e$$

$$Q = Q_e + Q_{ph}$$

où J_e^ν est la $\nu^{\text{ième}}$ composante cartésienne de l'opérateur densité de courant qui s'écrit :

$$J_e^\nu = \sum_{k,\sigma} -e \frac{\partial \epsilon_{k,\sigma}}{\partial k_\nu} f_{k,\sigma}$$

et Q_e^ν est la $\nu^{\text{ième}}$ composante cartésienne de l'opérateur flux d'énergie électrique dû aux électrons et s'écrit :

$$Q_e^\nu = \sum_{k,\sigma} \epsilon_{k,\sigma} \frac{\partial \epsilon_{k,\sigma}}{\partial k_\nu} f_{k,\sigma}$$

L'opérateur Q_{ph}^ν sera défini ultérieurement.

Comme l'opérateur L (III-11) est un opérateur linéaire on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{J}_{\mu,\nu} = L(J_e^\mu, J_e^\nu) \mathcal{E} - \left\{ L(J_e^\nu, Q_e^\nu) + L(J_e^\mu, Q_{ph}^\nu) \right\} \frac{\nabla T}{T} \\ \bar{U}_{\mu,\nu} = \left\{ L(Q_e^\mu, J_e^\nu) + L(Q_{ph}^\mu, J_e^\nu) \right\} \mathcal{E} - \\ - \frac{\nabla T}{T} \left\{ L(Q_e^\nu, Q_e^\nu) + L(Q_e^\mu, Q_{ph}^\nu) + L(Q_{ph}^\mu, Q_e^\nu) + L(Q_{ph}^\mu, Q_{ph}^\nu) \right\} \end{array} \right.$$

Les termes $L(J_e^\mu, Q_{ph}^\nu)$ et $L(Q_e^\mu, Q_{ph}^\nu) + L(Q_{ph}^\mu, Q_e^\nu)$ sont respectivement responsables du dragage phonique pour le pouvoir thermo-électrique et la conductivité thermique.

Dans ce paragraphe nous nous proposons de calculer les coefficients de transport :

$$L(J_e^\mu, J_e^\nu) , L(J_e^\nu, Q_e^\nu) \text{ et } L(Q_e^\mu, Q_e^\nu)$$

Remarque :

Afin d'alléger l'écriture nous omettrons dans les formules les indices ν et μ car nous pouvons supposer que les champs électrique et thermique ont même direction et que la mesure des coefficients de transport précédemment définis se fait dans la direction des champs appliqués.

La formule de Kubo s'écrit (III-12a)

$$L(J_e, J_e) = \lim_{\xi \rightarrow 0} \sum_{k, k'} e^i \cdot \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \cdot \frac{\partial \epsilon_{k'}}{\partial k'} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp - \xi t \cdot dt \times$$

$$\times \int_0^\beta \langle f_k(0), f_{k'}(t + i\lambda) \rangle d\lambda$$

(VI-2)

car

$$J_e = \sum_k -e \cdot \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \cdot f_k$$

Posons

$$F_{kk', k'k'}(t + i\lambda) = \langle f_k(0), f_{k'}(t + i\lambda) \rangle$$

La fonction de corrélation $F(t + i\lambda)$ est une intégrale sur la transformée de Fourier de la fonction de Green associée

$$G_{kk', k'k'}(t - t') = -i \theta(t - t') \langle [f_k(t); f_{k'}(t')]^+ \rangle$$

Il est possible de calculer directement la fonction de Green à deux particules $G_{kk', k'k'}$ soit par des méthodes de diagrammes (114-115-116) soit en construisant une équation d'évolution qui fera intervenir des fonctions de Green d'ordre plus élevé. Il devient rapidement très difficile de résoudre ces chaînes d'équations. Aussi a-t-on préféré chercher à lier cette fonction à la fonction de Green du 1er ordre $G_k(E)$ déjà calculée, en utilisant la méthode du découpage des fonctions de corrélation proposées par Zubarev 95

$$\langle a b c d \rangle = \langle ab \rangle \langle cd \rangle - \eta \langle ac \rangle \langle bd \rangle + \langle ad \rangle \langle bc \rangle$$

$$\eta = \pm 1$$

où le signe de η dépend du nombre de permutations entre les opérateurs de Fermi. Si on néglige les corrélations entre deux opérateurs création ou deux opérateurs annihilation, la fonction $F_{kk', k'k'}(t + i\lambda)$ s'écrit sous la forme :

$$F_{kk',k'k'}(t+i\lambda) = \langle a_k^+(0) a_k(0) a_{k'}^+(t+i\lambda) a_{k'}(t+i\lambda) \rangle \simeq \\ \simeq \langle a_k^+(0) a_{k'}(t+i\lambda) \rangle \langle a_k(0) a_{k'}^+(t+i\lambda) \rangle$$

En tenant compte des relations entre fonction de Green et fonction de corrélation on obtient :

$$\langle a_k^+(0) a_{k'}(t+i\lambda) \rangle = i \int_{-\infty}^{+\infty} [G_{kk'}(\omega_1+i\xi) - G_{kk'}(\omega_1-i\xi)] \times \\ \times \frac{\exp -i\omega_1(t+i\lambda)}{\exp \beta \omega_1 + 1} d\omega_1 \\ \langle a_k(0) a_{k'}^+(t+i\lambda) \rangle = i \int_{-\infty}^{+\infty} [G_{kk'}(\omega_2+i\xi) - G_{kk'}(\omega_2-i\xi)] \times \\ \times \frac{\exp \beta \omega_2}{\exp \beta \omega_2 + 1} \exp i\omega_2(t+i\lambda) d\omega_2$$

On a donc :

(VI-3)

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \xi t \cdot dt \int_0^\beta F_{kk',k'k'}(t+i\lambda) \cdot d\lambda = \\ \lim_{\xi \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 \cdot d\omega_2 \frac{[G_{kk'}(\omega_1+i\xi) - G_{kk'}(\omega_1-i\xi)]}{(\exp \beta \omega_1 + 1)} \times \\ \times \frac{[G_{kk'}(\omega_2+i\xi) - G_{kk'}(\omega_2-i\xi)] \exp \beta \omega_2}{(\exp \beta \omega_2 + 1)} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \\ \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -\xi t \cdot dt \int_0^\beta \exp i(t+i\lambda)(\omega_2-\omega_1) d\lambda$$

or

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp -\xi t \cdot dt \int_0^\beta \exp i(t+i\lambda)(\omega_2-\omega_1) d\lambda = \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot \exp it(\omega_2-\omega_1) \cdot \exp -\xi t \left(\frac{\exp \beta(\omega_2-\omega_1) - 1}{\omega_2 - \omega_1} \right)$$

$$\text{et } \lim_{\xi \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -\xi t. dt \int_0^{\beta} \exp i(t+i\lambda)(\omega_2-\omega_1) d\lambda =$$

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\exp -\beta(\omega_2-\omega_1)}{-(\omega_2-\omega_1)} \cdot \frac{1}{i(\omega_2-\omega_1+i\xi)}$$

et l'expression (VI.3) s'écrit :

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1. d\omega_2 \frac{[G_{kk'}(\omega_1+i\xi)-G_{kk'}(\omega_1-i\xi)][G_{kk}(\omega_2+i\xi)-G_{kk}(\omega_2-i\xi)]}{(\exp \beta \omega_1 + 1)(\exp \beta \omega_2 + 1)} \times$$

$$\times \frac{(\exp \beta \omega_1 - \exp \beta \omega_2)}{(\omega_1-\omega_2)(\omega_1-\omega_2-i\xi)}$$

soit en changeant les indices 1 et 2 dans cette expression $\omega_1 \longleftrightarrow \omega_2$
on obtient un facteur :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega_1-\omega_2-i\xi} + \frac{1}{\omega_2-\omega_1-i\xi} \right) = -i\pi \delta'(\omega_1-\omega_2)$$

$$\text{or } \lim_{\omega_1 \rightarrow \omega_2 = \omega} \frac{\exp \beta \omega_1 - \exp \beta \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} = \frac{d}{d\omega} \exp \beta \omega = \beta \exp \beta \omega$$

on obtient donc pour (VI-3) l'expression

$$- \pi \beta \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega. \frac{[G_{kk'}(\omega+i\xi)-G_{kk'}(\omega-i\xi)][G_{kk}(\omega+i\xi)-G_{kk}(\omega-i\xi)]}{(\exp \beta \omega + 1)^2} \exp \beta \omega$$

Or nous avons vu que (VI-10)

$$G_{kk'}(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{S(k,k')}{E - \tilde{\epsilon}_k - M_k(E)}$$

Si nous désignons par $\Delta_k(E)$ et $\gamma_k(E)$ les parties réelle et imaginaire de $M_k(E)$ et si nous utilisons la propriété

$$M_k(\omega + i\xi) = \Delta_k(\omega) \pm i\gamma_k(\omega)$$

on obtient en reportant ces valeurs dans (IV-10) puis dans (VI-3)

$$L(J_e, J_e) = \frac{\beta}{\pi} \sum_k e^2 \left(\frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial k} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot \frac{\exp \beta \omega}{(\exp \beta \omega + 1)^2} \times \\ \times \left\{ \frac{\gamma_k(\omega)}{[\omega - \tilde{\mathcal{E}}_k - \Delta_k(\omega)]^2 + \gamma_k^2(\omega)} \right\}^2$$

La fonction $\gamma_k(\omega)$ qui dépend aussi de la température joue le rôle d'atténuation qui par analogie avec la théorie quantique des champs peut être appelée opérateur polarisation. De même $\Delta_k(\omega)$ peut être appelée opérateur masse.

Dans le cas où l'atténuation est faible $L(J_e, J_e)$ présente un maximum aigu pour $\omega = T_k$ qui est déterminé par l'équation transcendante :

$$T_k - \tilde{\mathcal{E}}_k - \Delta_k(T_k) = 0$$

Si nous développons la fonction $\Delta_k(\omega)$ en série de puissance de ω au voisinage de T_k tout en tenant compte que $\gamma_k(\omega)$ est une fonction lentement variable $\gamma_k(\omega) \simeq \gamma_k(T_k)$ on obtient :

$$\Delta_k(\omega) = \Delta_k(T_k) + (\omega - T_k) \left(\frac{d\Delta_k(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega=T_k} + \dots$$

soit

$$\frac{\gamma_k(\omega)}{[\omega - \tilde{\mathcal{E}}_k - \Delta_k(\omega)]^2 + \gamma_k^2(\omega)} \simeq \frac{\gamma_k(T_k)}{\left\{ \omega - \tilde{\mathcal{E}}_k - \Delta_k(T_k) - (\omega - T_k) \left(\frac{d\Delta_k}{d\omega} \right)_{\omega=T_k} \right\}^2 + \gamma_k^2(T_k)} = \\ = \frac{\gamma_k(T_k)}{(\omega - T_k)^2 \left[1 - \left(\frac{d\Delta_k}{d\omega} \right)_{\omega=T_k} \right]^2 + \gamma_k^2(T_k)}$$

Posons

$$\tilde{\gamma}_k(T_k) = \frac{\gamma_k(T_k)}{\left[1 - \frac{d}{d\omega} \Delta_k(\omega)\right]_{\omega=T_k}}$$

$$\frac{\gamma_k(\omega)}{(\omega - \tilde{\epsilon}_k - \Delta_k(\omega))^2 + \gamma_k^2(\omega)} \simeq \frac{\tilde{\gamma}_k(T_k)}{(\omega - T_k)^2 + \tilde{\gamma}_k^2(T_k)} \cdot \frac{1}{1 - \left[\frac{d}{d\omega} \Delta_k(\omega)\right]_{\omega=T_k}}$$

En général $\left[\frac{d}{d\omega} \Delta_k(\omega)\right]_{\omega=T_k} \ll 1$

On peut pour des petites valeurs de l'atténuation remplacer la fonction γ_k par une fonction de Dirac :

$$\tilde{\gamma}_k \simeq \left[1 - \left(\frac{d}{d\omega} \Delta_k(\omega)\right)_{\omega=T_k}\right] \delta(\omega - T_k)$$

et en négligeant les termes petits, on obtient :

$$\rho_k \simeq \frac{1}{\exp \beta T_k + 1}$$

Moyennant ces hypothèses simplificatrices l'expression

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\exp \beta \omega}{(\exp \beta \omega + 1)^2} \cdot \frac{\gamma_k^2(\omega)}{\left\{[\omega - \tilde{\epsilon}_k - \Delta_k(\omega)]^2 + \gamma_k^2(\omega)\right\}^2} \simeq$$

$$\simeq \frac{\pi}{2 \gamma_k(T_k)} \cdot \frac{\exp \beta T_k}{(\exp \beta T_k + 1)^2}$$

et

$$L(J_e, J_e) = \sigma = \sum_k \beta e^2 \left(\frac{\partial \epsilon_k}{\partial k}\right)^2 \frac{\exp \beta T_k}{(\exp \beta T_k + 1)^2} \cdot \frac{1}{2 \gamma_k(T_k)}$$

$\gamma_k(T_k)$ est la partie imaginaire de la fonction de Green calculée en (V-5).

Si le déplacement en énergie est faible

$$\Delta_k(T_k) \ll \tilde{\epsilon}_k$$

et la fonction de distribution est celle calculée précédemment.

Comme l'indique Prange [111] il est commode d'introduire une nouvelle variable $\mathcal{E}_k^f(\frac{\vec{k}}{k}, \tilde{\mathcal{E}}_k) = \tilde{\mathcal{E}}_k + \Delta_k(\tilde{\mathcal{E}}_k, \frac{\vec{k}}{k})$

qui a la signification d'une énergie cinétique locale d'une quasi-particule d'énergie totale $\tilde{\mathcal{E}}_k$ et de définir la distribution dans le nouvel espace des moments par $n(k^f)$ où k^f est lié à $\frac{\vec{k}}{k}$ et $\mathcal{E}_k^f$ de la même façon que $\vec{k}$ l'est à $\frac{\vec{k}}{k}$ et $\mathcal{E}_k$. Les nouvelles variables k^f peuvent être regardées comme des moments bien qu'elles aient partiellement perdu la signification d'être les transformées de Fourier des variables spatiales.

L'expression de la conductivité électrique se met sous la forme :

$$\sigma = \frac{e^2 \beta}{6} \sum_{k^f} \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}(k)}{\partial k} \right)^2 f_k (1 - f_k)$$

La relation $\tilde{\mathcal{E}}_k = \mu$ est satisfaite lorsque $\tilde{k}$ prend ses valeurs dans l'intervalle $[k_f, \tilde{k}_0]$, k variant alors de 0 à k_f donc en reprenant nos notations, il vient :

$$\sigma = - \frac{e^2 \beta}{6 \pi^2} \int \left(\frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial k} \right) \cdot \frac{\tilde{k}^2}{\gamma_k} \cdot \frac{\partial f}{\partial \tilde{\mathcal{E}}_k} \cdot d\tilde{\mathcal{E}}_k = \frac{(k_0^3 - k_f^3)}{3 \pi^2} \frac{c^2}{m^*} \cdot \frac{1}{2 \gamma_{k_f}}$$

soit

$$\sigma = \frac{n e^2}{m^*} \cdot \frac{1}{2 \gamma_{k_f}}$$

avec

$$\gamma_k = \text{Im} \frac{1}{\mathcal{E}(q, \nu_m)} \cdot \frac{\nu_m^2}{\nu_m^2 - \omega_q^2} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\nu_m}{\omega_q} \coth \left(\beta \frac{\omega_q}{2} \right) \right) - f_{k-q} \right] (1 - \cos \theta)$$

On voit que dans cette dernière relation intervient la constante diélectrique effective précédemment définie :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \mathcal{E}(q, \nu_m) \frac{\nu_m^2 - \omega_q^2}{\nu_m^2}$$

Comme la distribution est centrée sur la fréquence du phonon on peut remplacer la constante diélectrique dynamique $\epsilon(q, \nu_m)$ par la constante diélectrique statique $\epsilon(q, 0)$ et écrire :

$$\epsilon_{\text{eff}} \simeq \epsilon(q, 0) \frac{\nu_m^2 - \omega_q^2}{\nu_m^2}$$

et on obtient pour γ_k l'expression

$$\begin{aligned} \gamma_k &= \pi \sum_q \frac{V(q)}{\epsilon(q, 0)} \cdot \frac{\nu_m}{2} \left[\frac{1}{2} - f_{k-q} + \frac{\nu_m}{2\omega_q} \coth \left(\frac{\beta \omega_q}{2} \right) \right] \left(\delta(\nu_m + \omega_q) + \delta(\nu_m - \omega_q) \right) \times \\ &\quad \times (1 - \cos \theta) \\ (VI-5) \quad &= \pi \sum_q \frac{V(q)}{\epsilon(q, 0)} \cdot \frac{\omega_q}{2} \left[(N_q + 1 - f_{k-q}) \delta(\nu_m - \omega_q) + (N_q + f_{k-q}) \delta(\nu_m + \omega_q) \right] \times \\ &\quad \times (1 - \cos \theta) \end{aligned}$$

On peut changer q en $-q$ dans la deuxième partie du second membre de (VI-5) puis substituer $\frac{N_q(N_q+1)}{N_q + f_k}$ à $(N_q + 1 - f_{k-q})$ pour écrire γ_k sous la forme :

$$\gamma_k = \pi \sum_q \frac{V(q)}{\epsilon(q, 0)} \cdot \frac{N_q(N_q+1)}{N_q + f_k} \omega_q \cdot \frac{q^2}{2k_F^2} \delta(\nu_m - \omega_q)$$

relation dans laquelle le facteur $\frac{q^2}{2k_F^2} \simeq (1 - \cos \theta)$ tient compte de la contribution effective des collisions.

En remplaçant $\epsilon(q, 0)$ par sa valeur tirée de (V-0) on obtient :

$$\gamma_k = \pi \sum_q \frac{4\pi e^2}{k_s^2} N_q(N_q+1) \beta \omega_q^2 \cdot \frac{q^2}{2k_F^2} \cdot \delta(\nu_m - \omega_q)$$

avec

$$\sum_q = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_m} \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{q_0} q^2 dq$$

où q_0 est le rayon de la sphère de Debye .

soit

$$\begin{aligned}\gamma_k(k_F) &= \frac{\beta c^2}{24 \pi N \cdot \bar{z} k_F} \cdot \int_0^{q_0} q^5 N_q (N_q + 1) dq \\ &= \frac{(K_B \theta_0)^5}{24 \pi C^4 N \bar{z} k} \left(\frac{T}{\theta_0} \right)^5 J_5 \left(\frac{\theta_0}{T} \right)\end{aligned}$$

avec :

$$K_B \theta_0 = c q_0$$

A haute température $J_5 \left(\frac{\theta_0}{T} \right)$ se comporte comme $\frac{1}{4} \left(\frac{\theta_0}{T} \right)^4$

et

$$\gamma_k(k_F) = \frac{\pi}{16} \cdot \frac{q_0}{k_F \bar{z}} \cdot K_B T = \frac{\pi^3}{8} \cdot \frac{N}{M} \cdot v_F \frac{T}{(K_B \theta_0)^2}$$

L'expression de σ s'obtient en reportant la valeur de dans (VI-4) et

$$\sigma = \frac{4 M n_a e^2 K_B \theta_0^2}{\pi^2 k_F T} \cdot \frac{m}{m^*}$$

où n_a désigne le nombre d'électrons libres par atome. Cette formule correspond à la formule de Bloch dans laquelle la masse de l'électron libre a été remplacée par la masse de la quasi-particule.

2°) Comparaison avec les résultats expérimentaux

Il est facile de calculer la résistivité $\tilde{\rho} = \frac{1}{\sigma}$ pour différents métaux en utilisant l'expression suivante :

$$\tilde{\rho} = \rho_0 \cdot \frac{N_e}{N} \cdot \frac{m^*}{m}$$

où ρ_0 est la résistivité théorique dans le modèle d'électrons libres. Le calcul de ρ_0 peut se faire à l'aide des valeurs de θ_0 empruntées à Mac Donald [117] qui donnent un meilleur accord avec l'expérience que

celles déterminées à partir de mesures de chaleur spécifique [118]
Intéressons nous à deux cas limites pour lesquels les hypothèses de calcul sont encore assez bien vérifiées : le Sodium et le Manganèse.

Dans le cas du Sodium : $\frac{m}{m^*} \approx 1$ et

$$\tilde{k}_0^3 - k_F^3 = [(1,28)^3 - 1] k_F^3 = (2,09 - 1) k_F^3 \approx k_F^3$$

et $\tilde{\rho} = \rho_0$

de même pour le Manganèse

$$\tilde{k}_0^3 - k_F^3 = [(1,23)^3 - 1] k_F^3 = 0,81 \quad ; \quad \frac{m}{m^*} = \frac{1}{0,9}$$

et $\tilde{\rho} \approx \rho_0 (x 0,9)$

Nous voyons donc que dans la limite de la précision de nos calculs la résistivité calculée en tenant compte des corrections à N corps du gaz de particules est la même que celle obtenue à partir du modèle d'électrons libres. Ce résultat est dû au fait que l'interaction coulombienne introduit une renormalisation de la masse compensée par la renormalisation de la fonction d'onde. Il serait cependant intéressant d'utiliser cette méthode de calcul au cas plus réel d'un métal contenant un certain nombre d'impuretés. Ce type de calcul est actuellement entrepris dans notre laboratoire, bien que certains résultats partiels [119] semblent prouver que les corrections introduites ne peuvent expliquer la dépendance en température de la résistivité des alliages.

3°) Calcul du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique

Connaissant l'expression de la résistivité électrique $\tilde{\rho}$ il est facile d'en déduire l'expression des coefficients de transport $L(J_e Q_e)$ et $L(Q_e Q_e)$. En effet, posons :

$$\chi_n = -\frac{1}{3} \int \left(\frac{k}{m}\right)^2 \varepsilon_k^n \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k} \cdot \frac{1}{2 \chi_k} dk$$

on a

$$\begin{cases} L(J_e, J_e) = \sigma = e^2 \chi_0 \\ L(J_e, Q_e) = e \chi_1 = e^2 T \chi_0 Q \end{cases}$$

où Q désigne le pouvoir thermoélectrique

$$L(Q_e, Q_e) = K_2 = K_L T$$

En utilisant le fait que la dérivée de la fonction de distribution des fermions se comporte comme une fonction de Dirac négative il est facile de montrer que

$$K_n = \left[(\varepsilon - \mu)^n \frac{\sigma(\varepsilon)}{e^n} + \frac{\pi^2 K_B^2 T^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} (\varepsilon - \mu)^n \frac{\sigma(\varepsilon)}{e^n} + \dots \right]_{\varepsilon=\mu}$$

et en remplaçant K_n par sa valeur dans les expressions précédentes on obtient :

$$Q = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{K_B^2 T}{e} \left[\frac{1}{\sigma(\varepsilon)} \cdot \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu} = \frac{\pi^2}{3} \frac{K_B^2}{e} T \left[\frac{\partial L \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu}$$

$$K_L \approx \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \sigma(\mu) \cdot T$$

Cette dernière loi est celle de Wiedemann-Franz où intervient le nombre de Lorenz

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2$$

III - CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

1°) Calcul de la fonction de Green :

$$\ll b_q(t) ; b_{q'}^+(t') \gg$$

La formule de Kubo pour la conductivité thermique K_e s'écrit :

$$K_e = K_B \beta \int_0^\infty \exp - \varepsilon t \, dt \int_0^\beta \langle Q_{ph} \, Q_{ph}(t + i\lambda) \rangle \, d\lambda$$

où $Q(t)$ est l'opérateur flux d'énergie au temps t , et fait intervenir la fonction de corrélation à deux particules :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{q,q'}(t + i\lambda) &= \langle N_q(0) \, N_{q'}(t + i\lambda) \rangle \\ &= \langle b_q^+ \, b_q, \, b_{q'}^+, b_{q'} \rangle \end{aligned}$$

Cette fonction de corrélation est une intégrale sur la transformée de Fourier de la fonction de Green associée. Si l'on découpe la fonction de Green associée de la même façon que lors du calcul de la conductivité électrique le problème se ramène à déterminer l'expression de la fonction de Green à une particule :

$$\mathcal{D}_{q,q'}(t,t') = \ll b_q(t) ; b_{q'}(t') \gg$$

Cette détermination peut se faire comme précédemment c'est-à-dire en construisant une équation d'évolution pour $\mathcal{D}_{q,q'}(t,t')$. Il vient alors :

$$(VI-6) \quad i \frac{d}{dt} \mathcal{D}_{q,q'}(t,t') = \delta_{q,q'} + \Omega_q \mathcal{D}_{q,q'}(t,t') + \sum_p A(-q) \ll a_{p-q}^+ a_p ; b_q^+(t') \gg$$

Posons $\Gamma_{p,q,q'}(t,t') = \ll a_{p-q}^+ a_p ; b_q^+(t') \gg$

On obtient :

$$(VI-7) \quad i \frac{d}{dt} \Gamma_{p,q,q'}(t,t') = (\epsilon_p - \epsilon_{p-q}) \Gamma_{p,q,q'}(t,t') + \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{p-q}^+ a_{p-q_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) ; b_q^+(t') \gg - \sum_{q_1} A(q_1) \ll a_{p-q-q_1}^+ (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) a_p ; b_q^+(t') \gg + \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \ll a_{p-q}^+ a_{p_1+q_1}^+ a_{p_1} a_{p+q_1} ; b_q^+(t') \gg - \sum_{p_1, q_1} V(q_1) \ll a_{p-q+q_1}^+ a_{p_1-q_1}^+ a_{p_1} a_p ; b_q^+(t') \gg$$

Soit en appariant les opérateurs qui se réfèrent au même temps

$$i \frac{d}{dt} \Gamma_{p,q,q'}(t,t') = (\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_{p-q}) \Gamma_{p,q,q'}(t,t') + A(q) (f_{p-q} - f_p) \ll b_q + b_{-q}^+ ; b_q^+(t') \gg + \dots$$

On peut exprimer la fonction de Green $d_{q,q'}(t,t') = \ll b_q + b_{-q}^+ ; b_q^+(t') \gg$ en fonction de $\mathcal{D}_{q,q'}(t,t')$ en écrivant une équation d'évolution.

En prenant la transformée de Fourier de l'expression obtenue il vient :

$$(VI-8) \quad d_{q,q'}(E) = \frac{1}{E + \Omega_q} \left\{ \frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} + 2 \Omega_q \mathcal{D}_{q,q'}(E) \right\}$$

Les transformées de Fourier des équations VI-6 et VI-7 s'écrivent en tenant compte de (VI-8)

$$(E - \Omega_q) \mathcal{D}_{q,q'}(E) = \frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} + \sum_p A(-q) \Gamma_{p,q,q'}(E)$$

(VI-9)

$$(E - \tilde{\epsilon}_p + \tilde{\epsilon}_{p-q}) \Gamma_{p,q,q'}(E) = A(q) [f_{p-q} - f_p] \frac{1}{E + \Omega_q} \left[\frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} + 2 \Omega_q \mathcal{D}_{q,q'}(E) \right]$$

En multipliant la dernière relation par $A(-q)$ et en sommant sur p il vient :

$$\begin{aligned} \sum_p A(-q) \Gamma_{p,q,q'}(E) &= \frac{A(q) \cdot A(-q)}{V(q)} \sum_p \frac{V(q) (f_{p-q} - f_p)}{E - \tilde{\epsilon}_p + \epsilon_{p-q}} \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{E + \Omega_q} \left[\frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} + 2 \Omega_q \mathcal{D}_{q,q'}(E) \right] \right\} \\ &= \mathcal{P}_d \frac{\Omega_q}{E + \Omega_q} \left\{ \frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} + \Omega_q \mathcal{D}_{q,q'}(E) \right\} \end{aligned}$$

En reportant cette valeur dans l'équation VI-9 on obtient :

$$\left[E - \Omega_q - \frac{\Omega_q^2 \mathcal{P}_d}{E + \Omega_q} \right] \mathcal{D}_{q,q'}(E) = \frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \mathcal{P}_d \frac{\Omega_q}{E + \Omega_q} \right]$$

et
$$\mathcal{D}_{q,q'}(E) = \frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} \cdot \frac{E + \Omega_q (1 + \mathcal{P}_d/2)}{E^2 - \Omega_q^2 (1 + \mathcal{P}_d)}$$

En appliquant la R.P.A. cette expression s'écrit :

$$\mathcal{D}_{q,q'}(E) = \frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} \cdot \frac{E + \frac{1}{2} \Omega_q (\Omega_q^2 + \omega_q^2)}{E^2 - \omega_q^2}$$

Cette fonction possède deux pôles simples en $E = \pm \omega_q$.
On peut réécrire l'expression de $\mathcal{D}_{q,q'}(E)$ sous une forme plus symétrique en décomposant la fraction en éléments simples :

$$(VI-10) \quad \mathcal{D}_{q,q'}(E) = \frac{\delta_{q,q'}}{2\pi} \cdot \frac{1}{4\Omega_q \omega_q} \left[\frac{(\Omega_q + \omega_q)^2}{E - \omega_q} - \frac{(\Omega_q - \omega_q)^2}{E + \omega_q} \right]$$

2°) Calcul de la conductivité thermique :

L'opérateur flux d'énergie au temps t a été calculé rigoureusement par Choquard (120). Dans le cas d'un problème à symétrie sphérique on retrouve l'expression classique de Pierls :

$$Q_{ph}(t) = \sum_q \nabla_q(\omega_q) \cdot \omega_q \cdot N_q(t)$$

En remplaçant $Q_{ph}(t)$ par sa valeur dans la formule de Kubo on obtient :

$$K_e = K_B \beta \sum_q \sum_{q'} \int_0^\infty \exp(-\varepsilon t) dt \int_0^\beta d\lambda \cdot \nabla_q(\omega_q) \cdot \nabla_{q'}(\omega_{q'}) \cdot \omega_q \cdot \omega_{q'} \cdot \mathcal{F}_{qq,q,q'}(t+i\lambda)$$

Après quelques transformations, analogues à celles effectuées pour le calcul de la conductivité électrique cette expression se met sous la forme :

$$K_e = \pi K_B \beta^2 \sum_{q,q'} \nabla_q \omega_q \nabla_{q'} \omega_{q'} \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\exp \beta \omega}{(\exp \beta \omega - 1)^2} \left[\mathcal{D}_{q,q'}(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_{q,q'}(\omega - i\varepsilon) \right] \left[\mathcal{D}_{q',q}(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_{q',q}(\omega - i\varepsilon) \right]$$

Comme la fonction $\mathcal{D}_{q,q'}(E)$ contient le facteur $\delta_{q,q'}$

cette expression se simplifie et :

$$(VI-11) \quad K_e = \pi K_B \beta^2 \sum_q [\nabla_q \omega_q]^2 \omega_q^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\exp \beta \omega}{(\exp \beta \omega - 1)^2} [\mathcal{D}_{q,q}(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_{q,q}(\omega - i\varepsilon)]^2$$

Nous devons donc évaluer la quantité $\mathcal{D}_{q,q}(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_{q,q}(\omega - i\varepsilon)$ obtenue en remplaçant E par $(\omega \pm i\varepsilon)$ dans l'expression VI-10. Pour ce calcul nous tiendrons compte du fait que l'énergie ω_q introduite dans l'expression de $\mathcal{D}_{q,q}$ est une quantité complexe et poserons

$$\omega_q = \omega_1 - i\omega_2 = \frac{\Omega_{pl}}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{\Omega_{pl}}{\sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}}$$

où ε_1 et ε_2 désignent respectivement les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique de l'électron. En remplaçant ε_1 et ε_2 par leurs valeurs calculées dans la limite où $q \rightarrow 0$ on obtient :

$$\omega_1 - i\omega_2 \simeq \frac{\Omega_{pl}}{\sqrt{\varepsilon_1}} \left(1 - i \frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_1} \right)$$

Soit :

$$\begin{cases} \omega_1 \simeq \frac{\Omega_{pl}}{\sqrt{\varepsilon_1}} = \frac{\Omega_{pl}}{\sqrt{1 + k_s^2/q^2}} = \frac{\Omega_{pl} \cdot q}{\sqrt{q^2 + k_s^2}} \simeq \frac{\Omega_{pl}}{k_s} q \\ \omega_2 \simeq \frac{\omega_1 \varepsilon_2}{2\varepsilon_1} = \omega_1 \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\omega_1}{q v_F} \cdot \frac{k_s^2}{q^2} \cdot \frac{q^2}{q^2 + k_s^2} \simeq \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\omega_1^2}{q v_F} \end{cases}$$

Expressions analogues à celles données par Pines en utilisant la relation de dispersion $1 + \mathcal{P}_{oe} - \mathcal{P}_{oph} = 0$.

Remarque :

$\mathcal{E}_1$ est une fonction paire de ω tandis que $\mathcal{E}_2$ est une fonction impaire de ω donc quand on change $\omega \longrightarrow -\omega$, ω_1 ne change pas de signe. On a donc :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{q,q}(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_{q,q}(\omega - i\varepsilon) &= \\
 &= \frac{1}{8\pi\Omega_q} \left\{ \left[\frac{(\Omega_q + \omega_q)^2}{\omega_q} \cdot \frac{1}{\omega + i\varepsilon - \omega_q} - \frac{(\Omega_q + \omega_q^*)^2}{\omega_q^*} \cdot \frac{1}{\omega - i\varepsilon - \omega_q^*} \right] \right. \\
 &\quad \left. - \left[\frac{(\Omega_q - \omega_q)^2}{\omega_q} \cdot \frac{1}{\omega + i\varepsilon + \omega_q} - \frac{(\Omega_q - \omega_q^*)^2}{\omega_q^*} \cdot \frac{1}{\omega - i\varepsilon + \omega_q^*} \right] \right\} \\
 &= \frac{1}{8\pi\Omega_q\omega_q\omega_q^*} \left[\frac{\omega_q^*(\Omega_q + \omega_q)^2(\omega_q - \omega_q^* - i\varepsilon) - \omega_q(\Omega_q + \omega_q^*)^2(\omega - \omega_q + i\varepsilon)}{(\omega - \omega_1)^2 + \omega_2^2} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\omega_q^*(\Omega_q - \omega_q)^2(\omega + \omega_q^* - i\varepsilon) - \omega_q(\Omega_q - \omega_q^*)^2(\omega + \omega_q + i\varepsilon)}{(\omega + \omega_1)^2 + \omega_2^2} \right] \\
 &= \frac{(\omega_q^* - \omega_q)}{8\pi\Omega_q|\omega_q|^2} \left[\frac{\omega(\Omega_q^2 - \omega_q\omega_q^*) - \Omega_q^2(\omega_q + \omega_q^*) - 2\omega_q\omega_q^*\Omega_q}{(\omega - \omega_1)^2 + \omega_2^2} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\omega(\Omega_q^2 - \omega_q\omega_q^*) + \Omega_q^2(\omega_q + \omega_q^*) - 2\omega_q\omega_q^*\Omega_q}{(\omega + \omega_1)^2 + \omega_2^2} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{q,q}(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_{q,q}(\omega - i\varepsilon) &= \\
 &= \frac{i\omega_2}{4\pi\Omega_q|\omega_q|^2} \left[\frac{\omega(\Omega_q^2 - |\omega_q|^2) - 2\Omega_q^2\omega_1 - 2|\omega_q|^2\Omega_q}{(\omega - \omega_1)^2 + \omega_2^2} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\omega(\Omega_q^2 - |\omega_q|^2) + 2\Omega_q^2\omega_1 - 2|\omega_q|^2\Omega_q}{(\omega + \omega_1)^2 + \omega_2^2} \right]
 \end{aligned}$$

Comme la fonction $\frac{\exp \beta \omega}{(\exp \beta \omega - 1)^2}$ est une fonction paire de ω on peut changer ω en $-\omega$ dans le terme en $\frac{1}{(\omega + \omega_1)^2 + \omega_2^2}$ et il vient :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{q,q}(\omega + i\varepsilon) - \mathcal{D}_{q,q}(\omega - i\varepsilon) &= \\ &= \frac{i\omega_2}{4\pi \Omega_q |\omega_q|^2} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_1)^2 + \omega_2^2} \right] \times \\ &\times \left\{ \left[\omega(\Omega_q^2 - |\omega_q|^2) - 2\Omega_q^2 \omega_1 - 2\Omega_q |\omega_q|^2 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[-\omega(\Omega_q^2 - |\omega_q|^2) + 2\Omega_q^2 \omega_1 - 2\Omega_q |\omega_q|^2 \right] \right\} = \frac{-i\omega_2}{\pi [(\omega - \omega_1)^2 + \omega_2^2]^2} \end{aligned}$$

En reportant cette valeur dans l'expression VI-11 on obtient :

$$K_e = \frac{K_B \beta^2}{\pi} \sum_q |\nabla_q \omega_q|^2 \omega_q^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\exp \beta \omega}{(\exp \beta \omega - 1)^2} \cdot \frac{\omega_2^2}{[(\omega - \omega_1)^2 + \omega_2^2]^2}$$

La fonction sous le signe $\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega$ présente un maximum aigu au voisinage de $\omega = \omega_1$ et vaut sensiblement $\frac{\pi}{2\omega_2}$ et :

$$K_e = \frac{K_B \beta}{2} \sum_q |\nabla_q(\omega_q)|^2 \omega_q^2 \frac{\exp \beta \omega_1}{(\exp \beta \omega_1 - 1)^2} \cdot \frac{1}{\omega_2}$$

Or

$$|\omega_q|^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 = \omega_1^2 \left(1 + \frac{\pi^2}{16} \cdot \frac{\omega_1^2}{q^2 v_F^2} \right) = \omega_1^2 \left(1 + \frac{\pi^2}{48} \approx \frac{m}{M} \right)$$

La correction entre $|\omega_q|^2$ et ω_1^2 est d'ordre $\frac{m}{M}$. On peut donc ne pas en tenir compte dans les calculs et

$$K_e = \frac{1}{K_B T^2} \sum_q c^2 \omega_q^2 \frac{\exp \beta \omega_q}{(\exp \beta \omega_q - 1)^2} \cdot \frac{1}{2\omega_2}$$

Or

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\exp \beta \omega_q - 1} \right) = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{\exp \beta \omega_q - 1} \right) \frac{d\beta}{dT} =$$

$$= - \frac{\omega_q \cdot \exp \beta \omega_q}{(\exp \beta \omega_q - 1)^2} \cdot \frac{d\beta}{dT} = \frac{\exp \beta \omega_q}{(\exp \beta \omega_q - 1)} \cdot \frac{\omega_q}{K_B T^2}$$

$$K_e = \sum_q c^2 \omega_q \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\exp \beta \omega_q - 1} \right) \cdot \frac{1}{2\omega_q} = \sum_q c^2 \omega_q \frac{dN_q}{dT} \cdot \frac{1}{2\omega_q}$$

(VI-12)

$$K_e = \frac{1}{3} \int \frac{\partial}{\partial T} (\omega_q N_q) c \cdot \Lambda_q \cdot dq = \frac{1}{3} \int C_q \cdot c \cdot \Lambda_q \cdot dq$$

où $\int C_q \cdot dq$ est la chaleur spécifique du réseau avec $\Lambda_q = \frac{c}{2\omega_q}$

(VI-13)

$$\Lambda_q = \frac{c}{2\omega_q} = \frac{c}{2\pi} \cdot \frac{q v_F}{\omega_q^2} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{v_F}{c q} \propto q^{-1}$$

Comme $C_q \propto T^3$ on obtient $K_e \propto T^2$

En effet on peut remarquer qu'une intégrale du type VI-12 diverge pour $\Lambda_q \propto q^{-n}$, $n > 2$ aussi a-t-on été amené pour calculer des expressions de cette forme à prendre pour valeur de Λ soit celle qui correspond au mode dominant pour les phonons ($\omega_q = \omega_{q \text{ dom.}} \simeq 1,6 K_B T$) soit à prendre une moyenne harmonique sur la distribution des phonons. Cette valeur sera toujours inférieure à celle définie par VI-12 qui est une moyenne arithmétique de la même quantité.

Cette méthode est surtout valable dans le cas où l'on peut ignorer la limite supérieure de la variable d'intégration c'est-à-dire à basse température $T \ll \theta_D$.

Klemens a suggéré que la meilleure façon de traiter le

problème était de couper l'intégrale en deux et d'écrire :

$$K_e = \frac{1}{3} \cdot \Lambda_q \int_0^{\bar{q}} c \cdot C_q \cdot dq + \frac{1}{3} \int_{\bar{q}}^{q_0} \Lambda_q \cdot c \cdot C_q \cdot dq$$

Cependant les hypothèses qui conduisent à cette règle sont sensiblement les mêmes que pour celle qui conduit à la moyenne harmonique. Aussi c'est cette dernière que nous utiliserons.

Nous avons trouvé $\Lambda_q = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{v_F}{c q}$ (VI-13)

La valeur moyenne du libre parcours moyen pour ce type de scattering s'écrit dans l'approximation de Debye :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{c}{v_F} \cdot \frac{\int_0^{q_0} q^5 \frac{\exp \beta c q}{(\exp \beta c q - 1)^2} dq}{\int_0^{q_0} q^4 \frac{\exp \beta c q}{(\exp \beta c q - 1)^2} dq}$$

posons :

$$J_n = \int_0^{q_0} q^n \frac{\exp \beta c q}{(\exp \beta c q - 1)^2} dq$$

On obtient donc :

$$\Lambda = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{v_F}{c q_0} \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \frac{J_4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{v_F}{T} \cdot \frac{J_4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)} \quad \text{soit}$$

$$K_e = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{v_F}{T} \cdot c \cdot C_v \cdot \frac{J_4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)} \quad \text{or} \quad C_v = (3 N K_B) 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 J_4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$$

Soit :

$$K_e = \frac{3 K_B}{\pi^3} \cdot \frac{v_F q_D^2}{n_a} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \frac{[J_4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)]^2}{J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}$$

Or nous avons vu que :

$$e^2 \rho_L = \frac{3 \pi^3}{n_a} \cdot \frac{c}{q_D \cdot v_F} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$$

$$K_e = \frac{1}{e^2 \rho_L (n_a)^2} 9 K_B^2 \theta_0 \left(\frac{T}{\theta_0} \right)^7 \left[J_4 \left(\frac{\theta}{T} \right) \right]^2$$

$$= \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{n_a} \right)^2 \frac{T}{\rho_L} \left[3 \left(\frac{T}{\theta_0} \right)^3 J_4 \left(\frac{\theta}{T} \right) \right]^2$$

Soit

$$\boxed{\frac{K_e}{\sigma_L T} = \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \left(\frac{1}{n_a} \right)^2 \left(\frac{C_V}{3 N K_B} \right)^2}$$

3°) Comparaison avec la méthode variationnelle

L'expression variationnelle de la conductivité thermique s'écrit :

$$\frac{1}{K_e} = \frac{1}{K_B T^2} \frac{\iiint \{ \Phi_q \}^2 P_{qk}^{k'} \vec{d}q \cdot \vec{d}k \cdot \vec{d}k'}{\left\{ \int c \cdot \Phi_q \cdot \frac{\partial N_q}{\partial T} \cdot \vec{d}q \right\}^2}$$

expression dans laquelle $P_{qk}^{k'}$ est la probabilité de transition d'un état $\vec{k}$ vers un état $\vec{k}'$ avec émission ou absorption d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$. Si on suppose que seules ont lieu les transitions de type N on peut prendre :

$$\Phi_q = q \bar{u}$$

Le dénominateur de cette expression est alors exactement :

$$\left(\frac{C_V}{3} \right)^2$$

De même l'expression variationnelle de la résistivité électrique est donnée par :

$$\frac{\rho_L}{T} = \frac{1}{2 K_B T^2} \frac{\iiint (\Phi_k - \Phi_{k'})^2 P_{kq}^{k'} \vec{d}k \vec{d}k' \vec{d}q}{\left\{ \int e \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \Phi_k \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} dk \right\}^2}$$

Si nous prenons pour la distribution des électrons la forme classique

$\phi_k = k \cdot \vec{u}$ et si nous nous limitons aux processus de type N entre les deux types d'excitation $\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{q}$ alors les numérateurs de ces deux expressions variationnelles sont égaux. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_e} \left(\frac{C_v}{3} \right)^2 &= \frac{\rho_L}{T} \left\{ \int e \frac{k}{m} \phi_k \frac{\partial \phi_k}{\partial \epsilon_k} \cdot d\vec{k} \right\}^2 \\ &= \frac{\rho_L}{T} e^2 \left(\frac{k_F^3}{3\pi^2} \right)^2 = \frac{\rho_L}{T} e^2 n^2 \end{aligned}$$

et $\frac{1}{K_e} \cdot \frac{T}{\rho_L} = e^2 n^2 \left(\frac{3}{C_v} \right)^2 = \frac{e^2 n^2}{N^2 K_B^2} \left(\frac{3 N K_B}{C_v} \right)^2 = \left(\frac{e}{K_B} \right)^2 n^2 \left(\frac{3 N K_B}{C_v} \right)^2$

et $\frac{K_e}{\sigma_L T} = \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \frac{1}{n^2} \left(\frac{C_v}{3 N K_B} \right)^2$

qui est la formule que nous avons trouvée précédemment.

Cette expression nous montre qu'à basse température :

$$C_v \propto T^3, \quad \rho_L \propto T^5 \Rightarrow K_e \propto T^2$$

tandis qu'à haute température :

$$C_v \propto T^0, \quad \sigma_L \propto T^{-1} \Rightarrow K_e = \text{cte}$$

Si nous comparons l'expression trouvée à K_L nous voyons qu'à haute température la conduction du réseau et la conduction de chaleur électronique sont de même ordre de grandeur si ces mécanismes ne sont dûs qu'aux interactions électron-phonon de type N .

CHAPITRE VII

Méthode nouvelle de mesure du Pouvoir Thermoélectrique de monocristaux

I - DEFINITION DES GRANDEURS THERMOELECTRIQUES

- 1°) Effet thermoélectrique - échelle thermoélectrique absolue
- 2°) Effet Peltier
- 3°) Effet Thomson
- 4°) Effet Seebeck
- 5°) Localisation de l'effet Peltier

II - REALISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

- 1°) Le polycryostat
- 2°) Régulation de température
- 3°) Appareils de mesure

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1°) Surface de Fermi
- 2°) Résultats

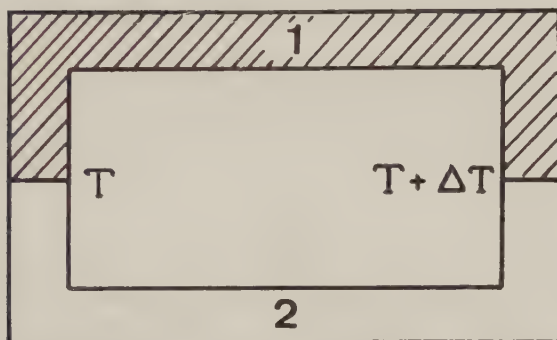
RESUME DU CHAPITRE VII

L'application d'un champ électrique, en l'absence de tout autre champ, à un conducteur crée un courant électrique et le quotient densité de courant-champ définit la conductivité électrique σ de ce conducteur. De même l'application d'un gradient de température produit un flux de chaleur et permet de définir la conductivité thermique K de ce conducteur, σ et K sont des grandeurs caractéristiques de chaque substance. Un troisième phénomène a plus particulièrement retenu notre attention : la thermoélectricité. Dans un premier temps nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des métaux nobles (Au, Ag, Cu...) et de transition (Fe, Pd, Ni...) tant à l'état massif qu'en couches minces évaporées sous vide (121). Certaines anomalies des métaux de transition nous ont ensuite amenés à en faire une étude systématique (mesures séparées de l'effet Peltier (122) complétées par des mesures directes d'effet Thomson (123). Pour ces dernières mesures un dispositif dérivé de l'appareil de Borelius (22) a été mis au point au Laboratoire. Tous ces travaux ont montré une bonne vérification thermodynamique des résultats et la grande dépendance de ces derniers avec la pureté des échantillons et la forme de la surface de Fermi des métaux étudiés. Ceci nous a amenés à entreprendre à basse température, l'étude du pouvoir thermoélectrique d'échantillons monocristallins. Dans un premier paragraphe nous définissons les grandeurs thermoélectriques ainsi que les relations qui les lient, puis le dispositif expérimental et la méthode originale de mesure que nous avons adoptés. Des résultats relatifs au Cobalt sont donnés.

I - DEFINITION DES GRANDEURS THERMOELECTRIQUES

1°) Effet thermoélectrique, Echelle thermoélectrique absolue

Si nous appliquons en l'absence de champ électrique, un gradient de température à un "conducteur", nous obtenons un flux d'énergie qui donne naissance à un courant thermoélectrique. La figure ci-



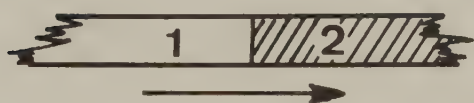
contre montre que si les armatures (1) et (2) sont identiques elles se neutralisent. Pour observer un phénomène thermoélectrique il est donc nécessaire d'avoir un circuit composé de deux conducteurs différents ou dans des états différents : on peut prendre un conducteur sous contrainte, l'autre ne l'étant pas. Comment dans ce cas déterminer les propriétés propres ou absolues d'un

conducteur donné ? Dans la mesure du possible on se sert de la propriété qu'ont les supra-conducteurs d'avoir un pouvoir thermoélectrique (PTE) nul en dessous de leur température de transition. Le composé Nb_3Sn est assez fréquemment utilisé car sa température de transition est relativement élevée (17,93°K). Le plomb bien qu'ayant une température de transition plus faible est un métal pour lequel une échelle thermoélectrique absolue a été extrapolée jusqu'à de hautes températures (400°K) à partir de la chaleur de Thomson (22). Pour des températures plus élevées (jusqu'à 900°C), les résultats de Borelius pour le cuivre ont été complétés par ceux de Nyström (124). Plus récemment, Cristian et al... (125) ont redéterminé le PTE du plomb à très basse température. Les résultats trouvés s'écartent sensiblement des valeurs données par Borelius car ils tiennent compte du fait (126) que le pouvoir thermoélectrique ne tend pas

continûment vers zéro mais qu'il existe une discontinuité dans la courbe au point de transition de ces métaux. Cette échelle thermoélectrique à basse température a été extrapolée jusqu'à la température ambiante à l'aide de la mesure du coefficient d'effet Thomson. Cette extrapolation s'est faite par intégration et les résultats trouvés ne sont en accord qu'à 10% près avec les valeurs données précédemment. A partir d'une échelle thermoélectrique absolue il est facile de mesurer le pouvoir thermoélectrique réel de chaque substance en l'associant au plomb. En effet, si nous faisons un circuit thermoélectrique dont l'une des armatures est en plomb il suffit de soustraire des résultats obtenus les valeurs thermoélectriques du plomb, pour obtenir les valeurs thermoélectriques absolues du métal étudié.

2°) Effet Peltier

Si nous faisons passer un courant à travers une soudure il y a, selon le sens du courant absorption ou production de chaleur. La quantité de chaleur créée est proportionnelle à l'intensité du courant et dépend de la température de la jonction (qui est la température



commune aux deux conducteurs). La chaleur de Peltier π_{1-2} est positive s'il y a production de chaleur à la soudure, le sens du courant étant celui indiqué par la figure ci-contre.

Cette chaleur de Peltier doit être soigneusement différenciée du phénomène irréversible qui est l'effet Joule. π_{1-2} est la quantité de chaleur (réversible) produite par unité de temps et de courant électrique circulant de 1 vers 2. Ce phénomène est totalement indépendant de la nature du contact : chaque conducteur apporte sa contribution propre.

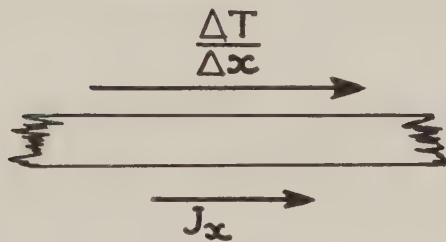
3°) Effet Thomson

Si nous faisons passer un courant dans un conducteur homogène placé dans un gradient de température, il y a production ou absorption de chaleur dans ce conducteur. La quantité de chaleur produite par unité de volume et de temps est donnée par :

$$(*) \quad \dot{Q}_1 = \frac{J_x^2}{\sigma} - \mu J_x \frac{\partial T}{\partial x}$$

J_x densité de courant, μ coefficient d'effet Thomson.

Le premier terme tient compte de l'effet Joule, le second terme dépend de la direction du courant par rapport au gradient de température. Le coeffi-



cient μ dépend de la température du conducteur, et est positif s'il y a absorption de chaleur, $\frac{\partial T}{\partial x}$ ayant les directions indiquées par la figure ci-contre. Moyennant l'hypothèse qu'il y a additivité des quantités de chaleur produites par effet Joule et par effet Thomson,

on peut dire qu'il y a additivité de l'entropie irréversible produite par l'effet Joule et de l'entropie réversible due à l'effet Thomson.

4°) Effet Seebeck

L'effet Seebeck n'est autre qu'une combinaison des effets Peltier et Thomson. Si l'on fait un circuit composé de deux métaux diffé-

* Nous utilisons le point placé au-dessus d'une fonction F pour exprimer la dérivée partielle de F par rapport au temps ($\frac{\partial F}{\partial t}$).

rents, une différence de température étant appliquée comme l'indique la figure VII-1 il apparaît un courant thermoélectrique dont l'intensité dépend de la différence des températures mais aussi d'un certain nombre d'autres facteurs (la résistance du circuit en particulier. Si nous con-

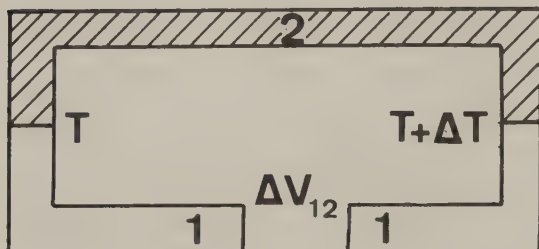


Figure VII-2

sidérons le circuit ouvert de la figure (VII-2) il y a apparition d'une différence de potentiel ΔV_{1-2} qui dépend de la différence des températures appliquées à chaque soudure mais non de la forme et des dimensions des conducteurs eux-mêmes. (En supposant que ces dimensions soient grandes par

rapport au libre parcours moyen électronique). Ceci signifie que le thermocouple est le siège d'une force électromotrice E_{1-2} qui n'est fonction que de la température et de la nature des conducteurs utilisés. Cette différence de potentiel est aussi appelée potentiel de Seebeck.

Le rapport $\Delta V_{12} / \Delta T$ définit le pouvoir thermoélectrique du thermocouple utilisé. Si la différence de potentiel observée est de même sens que celui indiqué par la figure, on dit que le pouvoir thermoélectrique absolu Q_1 du conducteur 1 est positif par rapport à celui Q_2 du conducteur 2

$$Q = Q_1 - Q_2 = \frac{dV_{12}}{dT} > 0$$

On voit donc, que les phénomènes rencontrés en thermoélectricité évoluent de façon réversible. Etant toutefois associés au phénomène irréversible qu'est l'effet Joule le processus global ne peut être qu'irréversible et l'entropie totale du système ne peut qu'augmenter. L'application des relations d'Onsager aux effets thermoélectriques donne les expressions suivantes

$$\begin{cases} \pi_1 - \pi_2 = \pi_{1-2} = T \frac{\partial E}{\partial T} = T (Q_1 - Q_2) \\ \mu_1 - \mu_2 = T \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} = T \frac{\partial}{\partial T} (Q_1 - Q_2) \end{cases}$$

relations qui peuvent aussi s'écrire :

$$(VII-1) \quad \begin{cases} \mathcal{E} = T \frac{\partial Q}{\partial T} & a) \\ \pi = T Q & b) \end{cases}$$

L'intégration de la relation (VII-1a) permet de déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu Q d'un conducteur à partir de mesures calorimétriques d'effet Thomson :

$$Q(T) - Q(0) = \int_0^T \frac{\mathcal{E}}{T} dT$$

or lorsque $T \rightarrow 0$ les propriétés thermoélectriques disparaissent donc :

$$Q(0) \rightarrow 0$$

et

$$Q(T) = \int_0^T \frac{\mathcal{E}}{T} dT$$

Cette équation a permis de construire une échelle thermoélectrique absolue et ce jusqu'à de hautes températures.

5°) Localisation de l'effet Peltier

La relation $\pi = TQ$ montre qu'un coefficient d'effet Peltier peut caractériser intrinsèquement un matériau. Mais la définition donnée pourrait laisser supposer que cet effet n'apparaît qu'à la jonction de deux métaux différents. Or il n'en est rien : on a fait remarquer depuis fort longtemps (127-128) qu'un tel phénomène se produit toujours "entre deux systèmes de molécules hétérogènes par leur constitution mais à même température". Des hétérogénéités très circonscrites existent toujours

et si elles ne produisent que des courants électriques très faibles parce que les parties voisines sont en général à des températures peu différentes, les effets Peltier qui en résultent ne sont en général pas négligeables. Ceci explique, en partie les grandes précautions à prendre lors de la réalisation des circuits thermoélectriques.

II - LE POLYCRYOSTAT ET SON ENVIRONNEMENT

1°) Le polycryostat

Pour effectuer des mesures entre 4°K et l'ambiante il est nécessaire de disposer d'une source froide à température variable. Ce problème est bien connu depuis la publication de la monographie de G.K. White (15). Après étude du problème en collaboration avec les bureaux de recherche du centre d'Etudes Cryogéniques Philips-Air Liquide nous avons adopté un corps de Polycryostat standard complété par une queue d'expérimentation à température variable adapté à nos mesures. Cette queue d'expérimentation est fixée à la partie inférieure du réservoir hélium du polycryostat. Le contact thermique entre la source froide à température constante et le porte-échantillon est réalisé par l'intermédiaire d'un "four". Ce four est essentiellement constitué de deux éléments : un serpentín dont l'orifice d'entrée est situé dans le réservoir hélium et un élément chauffant en thermocoax dont la résistance est de 20Ω . Les vapeurs d'hélium qui circulent dans le serpentín peuvent donc être réchauffées par effet Joule. Il existe donc deux possibilité de réglage de la température : d'une part en agissant sur le débit du gaz réfrigérant par l'intermédiaire d'un robinet-pointeau placé sur l'orifice de sortie du serpentín, d'autre part en réglant la puissance dissipée dans l'élément chauffant. Cette puissance n'excède pas 4 Watts en fonctionnement à l'azote.

2°) Régulation de température - Appareils de mesure

Pour obtenir une température déterminée et stable nous utilisons une régulation de température modèle 152 de chez P.A.R. Le principe de l'appareil est très simple ; une sonde (diode à l'Arseniure de Gallium alimentée à courant constant) est placée le plus près possible du "four". Cette sonde fournit une tension inversement proportionnelle à la température. Un amplificateur différentiel compare la tension fournie par la sonde à une tension préalablement affichée sur un potentiomètre. La différence des tensions attaque un amplificateur de puissance par l'intermédiaire d'actions intégrales et dérivées. La courbe du capteur de température étant sensiblement linéaire il est possible de graduer le potentiomètre directement en température. Cette régulation nous permet d'obtenir une température donnée au $1/100^\circ$ près pendant une heure. La stabilité à long terme (24 heures) de la régulation est de $\pm 1/10^\circ$.

Pour des mesures thermoélectriques différentielles très fines nous disposons d'un nanovoltmètre Keithley type 148, associé à une source de nanovolts Keithley type 260. Cette source de nanovolts permet d'utiliser le nanovoltmètre en détecteur de zéro, on obtient ainsi une précision de 10^{-4} pour des f.e.m. comprises entre 10 et $100\mu\text{V}$. Pour des tensions inférieures la précision est limitée à la résolution de l'appareil soit ± 1 nanovolt. Pour atteindre cette précision la réalisation du circuit de mesure nécessite d'importantes précautions : la résistance totale du circuit de mesure doit être inférieure à 10Ω , toutes les liaisons doivent être placées dans des conditions isothermes.

Le nanovoltmètre possède aussi une sortie "enregistreur" et peut être utilisé en amplificateur.

Pour des mesures de f.e.m. plus élevées (< 1 volt) nous utilisons un millivoltmètre numérique Solartron, d'impédance d'entrée élevée ($10^{10}\Omega$) dont la résolution est de $\pm 1\mu\text{V}$ sur 200mV . Ce millivoltmètre utilisé sur la gamme 2 volts limite un peu la précision de mesure de la température absolue.

Un commutateur immergé à contacts en cuivre doré Tinsley, qui n'introduit qu'une f.e.m. parasite fixe ($< 20\text{nV}$) sur chaque position tant que sa température ne varie pas de plus de 3° est utilisé pour nos mesures. Ces f.e.m. parasites constantes sont éliminées lors du dépouillement de nos résultats.

III - MESURE DU P. T. E.

1°) Méthode de mesure

Il existe deux techniques de base pour la mesure des pouvoirs thermoélectriques : la méthode différentielle et la méthode intégrale. Cette dernière nécessite l'utilisation d'échantillons d'assez grande longueur et consiste à mesurer la f.e.m. thermoélectrique $V(T)$ d'un couple dont la soudure froide est maintenue à $4,2^\circ\text{K}$, l'autre soudure est chauffée à la température T . La dérivée de la courbe $V(T)$ par rapport à la température permet d'accéder au pouvoir thermoélectrique par la relation

$$Q = \frac{dV(T)}{dT}$$

Cette méthode n'est en général pas applicable aux échantillons monocristallins qui se présentent sous la forme de cubes ou cylindres de fortes sections et de faible longueur. ($1\text{cm}^2 \times 0,7\text{cm}$ environ). La méthode différentielle consiste alors à appliquer un faible gradient de température $\vec{\Delta T}$ à l'échantillon et à mesurer l'accroissement $\Delta(E)$ de la f.e.m. thermoélectrique correspondante. Le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon est alors donné par :

$$Q = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

Pour que cette relation soit valable il faut que le gradient de température le long de l'échantillon soit faible, que l'échantillon soit homogène et que le champ électrique créé le long de l'échantillon ait même direction que le gradient de température. Les premières difficultés que l'on rencontre lors de la mesure du pouvoir thermoélectrique sont la maintenance d'une température uniforme, l'élimination des f.e.m. parasites et le maintien d'un gradient de température constant. L'utilisation d'appareils adaptés (régulation de température, source de tension continue en opposition) permet de surmonter les deux premières difficultés.

Rowe (129) a montré que le dernier problème pouvait être résolu en soumettant l'échantillon à de faibles échelons de température (ΔT_i) et en mesurant les variations de f.e.m. thermoélectrique correspondantes (ΔV_i). La courbe $\Delta V_i = f(\Delta T_i)$ est alors linéaire et sa pente donne le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon. Cependant ce procédé de mesure est très long car il est nécessaire d'attendre un état d'équilibre du système après chaque accroissement de température. Un autre procédé de mesure utilisé par Caskey, Sellmyer et Rubin (130) est basé sur la mesure simultanée de ΔT et ΔV lorsque le gradient de température évolue lentement. Nous avons amélioré cette dernière méthode.

Lorsque le gradient de température varie le long de l'échantillon, il est en général très difficile de le mesurer avec précision. Deux méthodes sont alors possibles : — mesurer la température des deux faces de l'échantillon à l'aide de sondes ou de thermocouples. Cette méthode n'est pas satisfaisante car elle conduit à mesurer des f.e.m. de l'ordre du millivolt et à les retrancher pour retrouver une valeur de l'ordre du microvolt, — utiliser un thermocouple monté en différentiel (figure VII-3a). Cette dernière méthode a le désavantage que l'une des extrémités du thermocouple utilisé ne peut pas être en contact direct

avec l'échantillon sans court-circuiter ce dernier. Or, étant donné leurs faibles épaisseurs cette erreur peut devenir très importante en valeur relative.

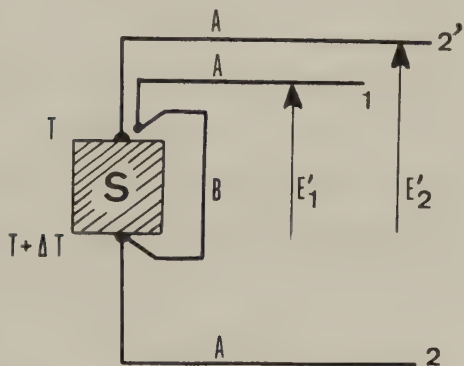


FIG. VII, 3a

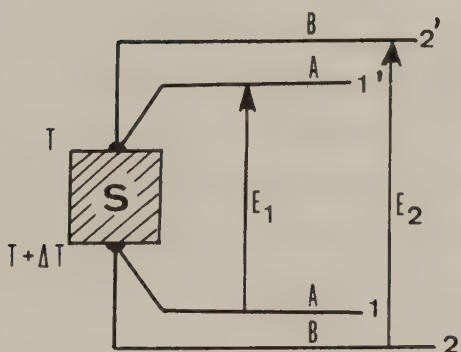


FIG. VII, 3b

Nous avons imaginé une troisième méthode qui permet d'éviter le problème du contact thermique avec l'échantillon. Considérons le circuit de la figure (VII-3b) et désignons par S l'échantillon soumis au faible gradient de température ΔT . Les fils A et B sont en contacts thermique et électrique direct avec l'échantillon. Sur le circuit thermoélectrique constitué par l'échantillon et le métal A on mesure entre les bornes 1 et 1' une f.e.m. de Seebeck :

$$E_1 = \int_T^{T+\Delta T} \mu_{S/A} dT + \pi_{S/A}(T+\Delta T) - \pi_{S/A}(T)$$

où $\mu_{S/A}$ et $\pi_{S/A}$ sont respectivement les coefficients d'effet Thomson et Peltier de l'échantillon par rapport au métal A.

De même sur le circuit constitué par l'échantillon et le métal B apparaît entre

les bornes 2' et 2 la f.e.m. thermoélectrique :

$$E_2 = \int_T^{T+\Delta T} \mu_{B/S} dT + \pi_{B/S}(T+\Delta T) - \pi_{B/S}(T)$$

On obtient donc par addition de ces deux équations :

$$E_1 + E_2 = \int_T^{T+\Delta T} \mu_{B/A} dT + \pi_{B/A}(T+\Delta T) - \pi_{B/A}(T)$$

Cette expression n'est autre que la f.e.m. de Seebeck du métal B par rapport au métal A . Il suffit donc de choisir deux métaux A et B qui constituent un thermocouple étalonné pour accéder à l'expression du pouvoir thermoélectrique de l'échantillon par rapport au métal A :

$$Q_{S/A} = \frac{E_1}{E_1 + E_2} \left[\frac{d(E_1 + E_2)}{dT} \right]_{\bar{T}} = \frac{E_1}{E_1 + E_2} Q_{B/A}(\bar{T})$$

$$\bar{T} \simeq T + \frac{\Delta T}{2}$$

Or le pouvoir thermoélectrique $Q_{B/A}(\bar{T})$ peut être déterminé de façon très précise par une méthode intégrale.

On peut, dès à présent, donner un ordre de grandeur de l'erreur commise sur le rapport $R = \frac{E_1}{E_1 + E_2}$

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \frac{\Delta E_1}{E_1} - \frac{\Delta(E_1 + E_2)}{E_1 + E_2} = \frac{1}{E_1 + E_2} \left[\left| \frac{E_2}{E_1} \right| |\Delta E_1| + |\Delta E_2| \right]$$

Si on admet que les erreurs absolues sur les mesures de E_1 et E_2 sont égales, il vient :

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| \simeq \frac{\Delta E_1}{E_1}$$

Ce procédé de mesure a non seulement l'avantage d'assurer un excellent contact thermique des couples avec l'échantillon mais encore il permet d'obtenir une précision deux fois meilleure que par le procédé décrit figure (VII-3a).

2°) Description de la cellule de mesure

La cellule de mesure (figure VII-4) est fixée sur la queue d'un cryostat à température variable T.B.T. Sa partie supérieure est un bloc de cuivre cylindrique percé d'un trou oblique de 1mm de diamètre destiné au passage des fils de thermocouples. Ce bloc a été conçu pour recevoir deux sondes : la première (4) sert à la régulation de la température de l'extrémité de la cellule. La seconde sert à la mesure de la température de l'échantillon. C'est une diode TG 100K de chez Philatron, de sensibilité égale à 1,5 mV/°K à 100°K et de 2,5 mV/°K à 4,2°K. Elle a été étalonnée à $\pm 0,01^\circ\text{K}$ de 4,2 à 10°K et à $\pm 0,05^\circ\text{K}$ de 10 à 70°K au Laboratoire des Très Basses Températures de Grenoble. Ces deux diodes sont isolées électriquement par un dépôt sur leurs parties actives d'un vernis à grande conductibilité thermique de chez General Electric. Leur contact thermique est assuré par de la poudre de cuivre mélangée à de la graisse conductrice

Les fils de thermocouples (8) sont fixés à l'aide d'une soudure spéciale libre de force électromotrice thermoélectrique Keitley sur une feuille d'or (9) d'épaisseur 1 micron. Elle assure un meilleur contact thermique et électrique avec l'échantillon. Enfin, des volants thermiques constitués par des enroulements de ces fils sur des barreaux de teflon permettent de minimiser les fuites thermiques.

La partie inférieure de la cellule est réalisée de la même façon que la précédente. Elle est munie en son extrémité inférieure d'un petit four plat (10) destiné à contrôler le gradient de température auquel est soumis l'échantillon. Il était donc nécessaire que cette pièce présente l'inertie thermique la plus faible possible, aussi ses dimensions sont-elles très inférieures à celles du bloc supérieur.

L'échantillon (7) est placé entre les deux blocs et maintenu en contact avec la partie supérieure par l'intermédiaire de ressorts en alliage à base d'oxyde de Béryllium (3). Tous les fils de connection

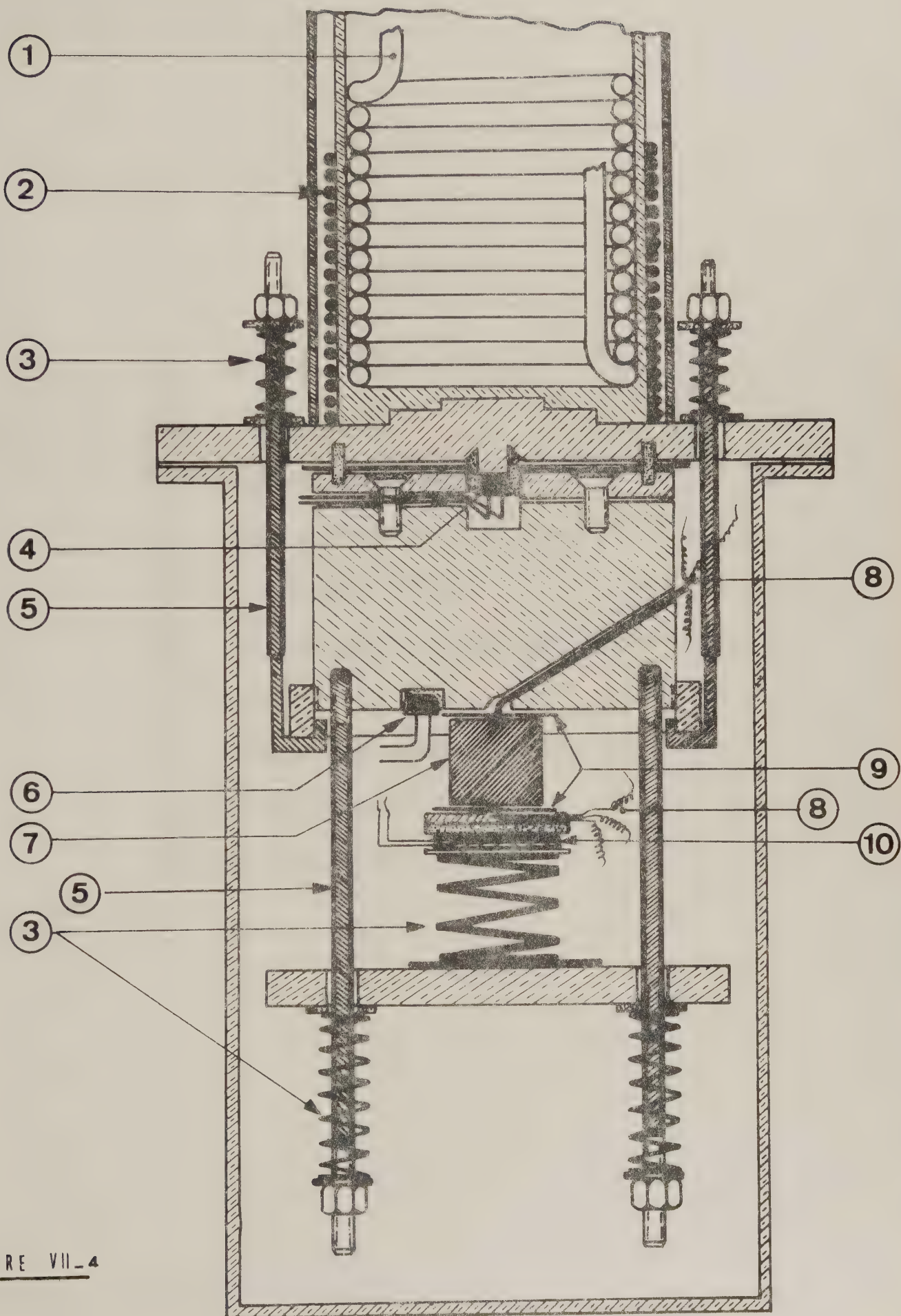


FIGURE VII-4

LEGENDE

- ① Serpents (vapeurs d'Hélium)
- ② Four principal
- ③ Ressorts (bronze-beryllium)
- ④ Sonde de régulation de température
- ⑤ Tirants gainés de téflon
- ⑥ Sonde de mesure de la température de l'échantillon
- ⑦ Echantillon
- ⑧ Thermocouples (Au-0,03°Fe, Pb et Ni)
- ⑨ Clinquants d'or
- ⑩ Four secondaire

sont légèrement torsadés et soudés à des fils de cuivre pur. Ces soudures sont placées en contact thermique direct sur le réservoir azote du cryostat. A la sortie du cryostat ces fils de cuivre pur sont raccordés à des fils blindés de même nature.

3°) Choix des thermocouples - Circuit de mesure

Pour obtenir une bonne précision de mesure il est nécessaire de disposer d'un thermocouple à fort pouvoir thermoélectrique dans le domaine de température envisagé. Or le couple "alliage or (spectroscopiquement pur) + 0,03% Fer-Chromel" (131-132) qui possède un pouvoir thermoélectrique (figure VII-5a) compris entre 10 et 15 $\mu\text{V/K}$ dans le domaine exploré, semble répondre à nos exigences, de préférence à un couple alliage or + % cobalt dont la reproductibilité est moins bonne. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé seul le P.T.E. absolu d'un métal est une grandeur physique caractéristique de ce métal. Il était donc nécessaire de retrancher de nos résultats le P.T.E. absolu de l'alliage (Au-Fe) - (figure VII-5b) - (133) ; ceci pouvait entraîner une erreur importante dans nos mesures car nous ne disposions pas d'un fil (Au-Fe) parfaitement étalonné. Nous avons donc préféré associer ce métal au plomb qui est le métal qui définit en quelque sorte l'échelle thermoélectrique absolue. Le pouvoir thermoélectrique de ce couple est reporté figure VII-5c) et on peut constater que son P.T.E. reste appréciable dans la gamme de température 4,2 - 80°K mais devient trop faible pour des températures plus élevées.

Pour vérifier nos résultats dans la gamme 80° - 300°K nous avons recherché un métal qui, associé au plomb, donnerait un P.T.E. élevé et permettrait un recoupement de nos résultats avec le couple (Au% Fe - Pb) au voisinage de 50°K. Le Nickel étudié au Laboratoire (121 - 122 - 123) ainsi que par de nombreux auteurs (16a - 134 - 135 - 136) possède un pouvoir thermoélectrique absolu de -7 $\mu\text{V/°K}$ à 50°K et de

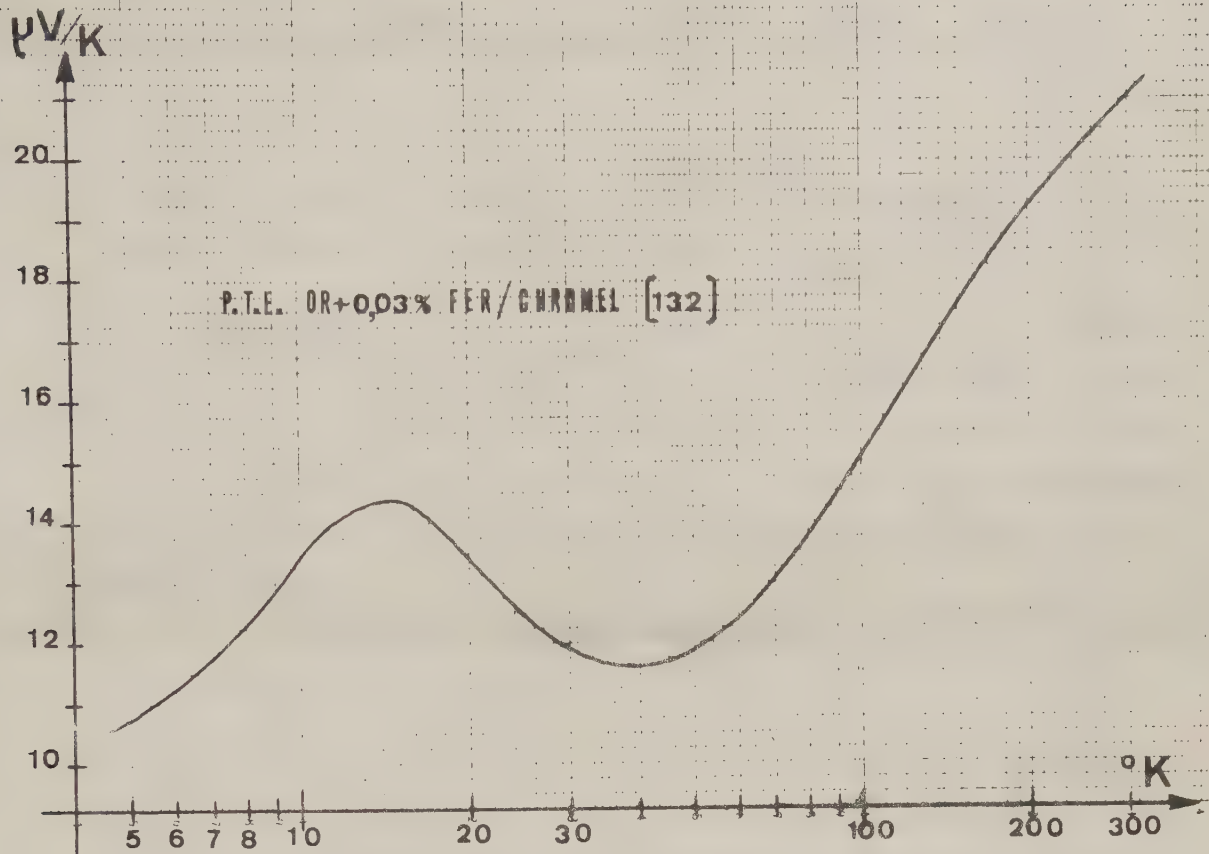


Figure VII-5a

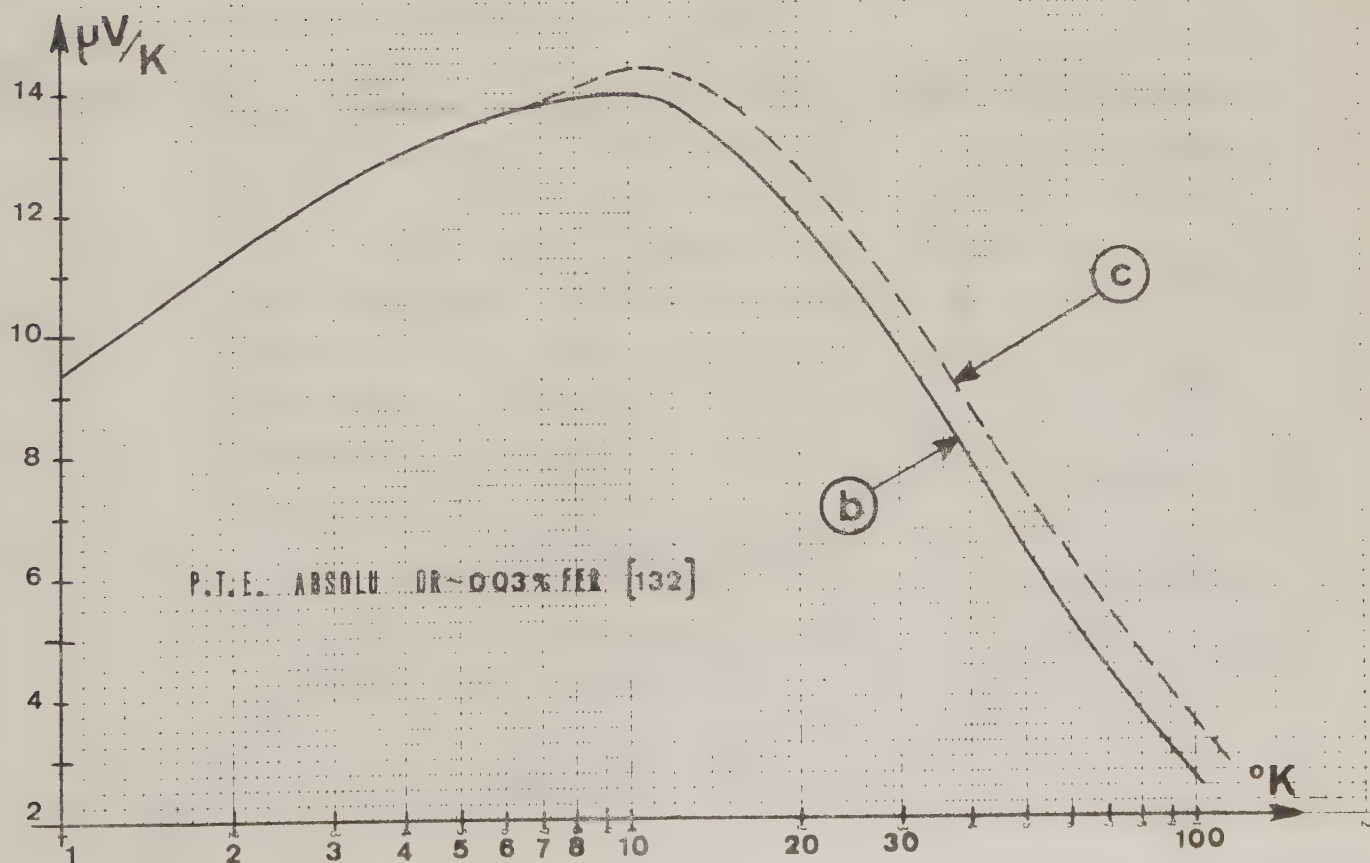


Figure VII-5b et c

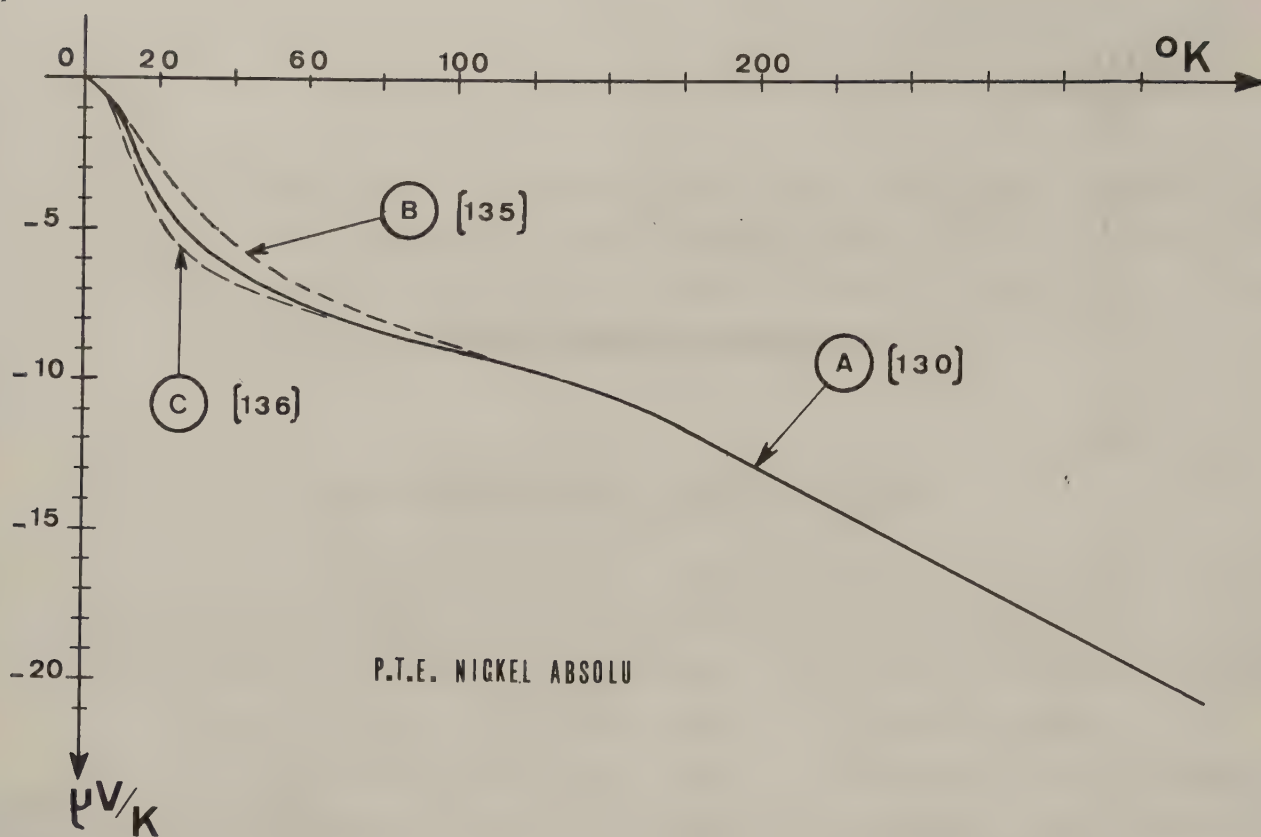
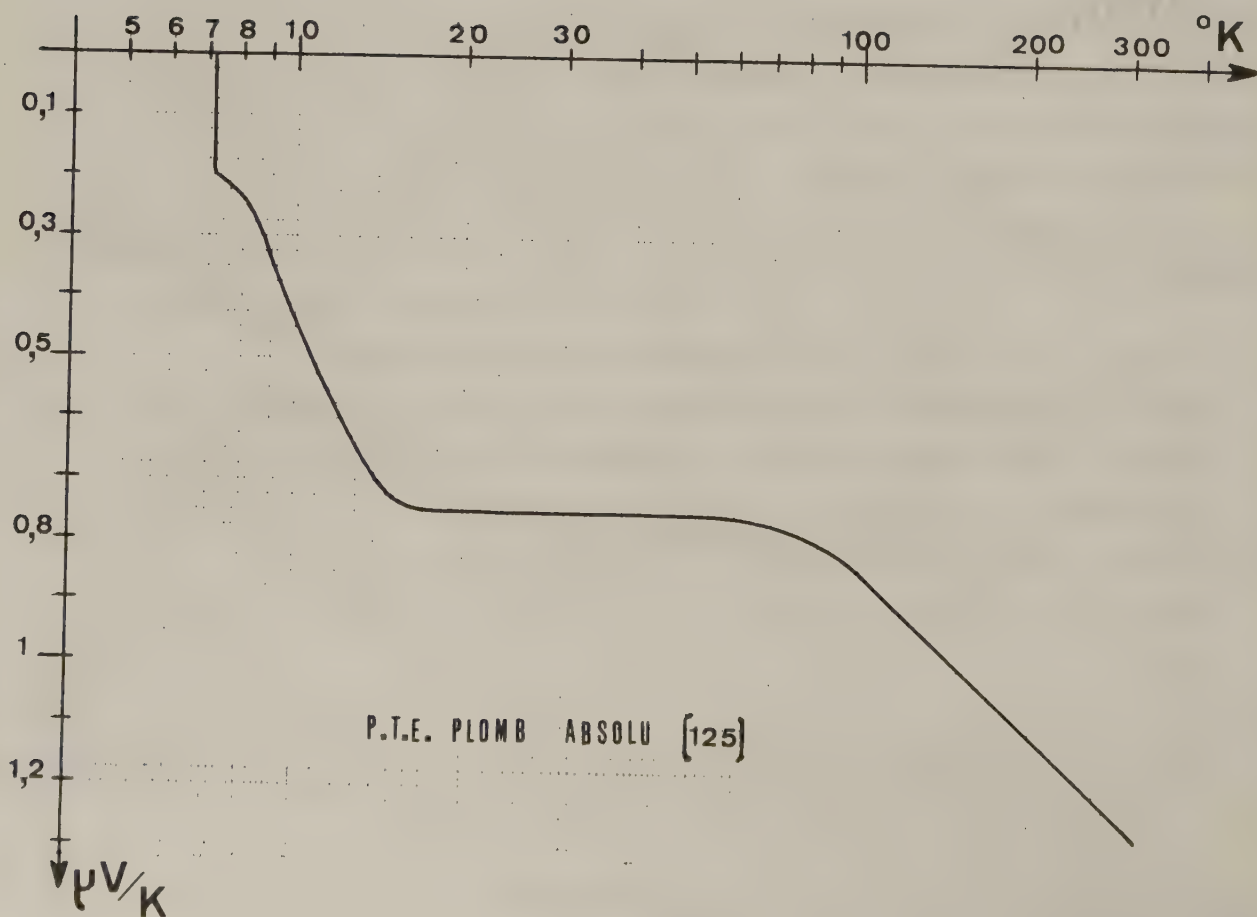


Figure VII-5d



- $17 \mu V/^{\circ}K$ à $250^{\circ}K$ et donne la solution de ce problème. Ceci nous a amené à réaliser des soudures triples $Au + \%Fe, Pb, Ni$. De nombreuses précautions doivent être prises pour minimiser les forces électromotrices parasites : la soudure $Au + \%Fe - Ni$ est faite sans apport de métal intermédiaire en opérant par étincelle dans de l'huile de paraffine pour prévenir toute oxydation. Comme cette soudure est à haut point de fusion, nous pouvons ensuite y fixer le fil de plomb à l'aide de la soudure libre de f.e.m. thermoélectrique "Keitley" à bas point de fusion.

Le schéma électrique de mesure est reporté (figure VII-6). A la diode de mesure de température (6) se raccordent quatre fils de cuivre émaillé. Les deux premiers servent à l'alimenter à courant constant ($100 \mu A$), les deux autres à mesurer la f.e.m. qui apparaît à ses bornes. Le montage à quatre fils n'est pas nécessaire pour la sonde de régulation. Les fils (8) des divers couples sont raccordés à des fils de cuivre (11) et toutes les soudures sont ramenées au même point de référence T_0 . Ce dernier a été obtenu en supprimant une vis de l'écran azote du cryostat. Les soudures pénètrent dans l'orifice ainsi ménagé. Le contact thermique est assuré par de la poudre de cuivre mélangée à un peu de graisse à vide. L'orifice est obturé par une feuille de clinquant d'or pour éviter les pertes par rayonnement. Remarquons que T_0 n'est pas une "référence" au sens propre du terme puisqu'en réalité il nous suffit que deux fils de même nature restent à la même température. C'est le pouvoir thermoélectrique élevé du couple Nickel-Cuivre qui nous a amené à prendre cette précaution supplémentaire. La sortie du cryostat se fait par l'intermédiaire de passages étanches munis de fils de cuivre de même nature scellés à l'araldite. Les bornes communes du commutateur (C) à quatre positions Tinsley (la quatrième est une position de court-circuit et sert uniquement à faire le zéro des appareils de mesure) sont reliées au nanovoltmètre (E) utilisé en amplificateur. Cette utilisation est rendue possible du fait qu'ayant à mesurer le quotient

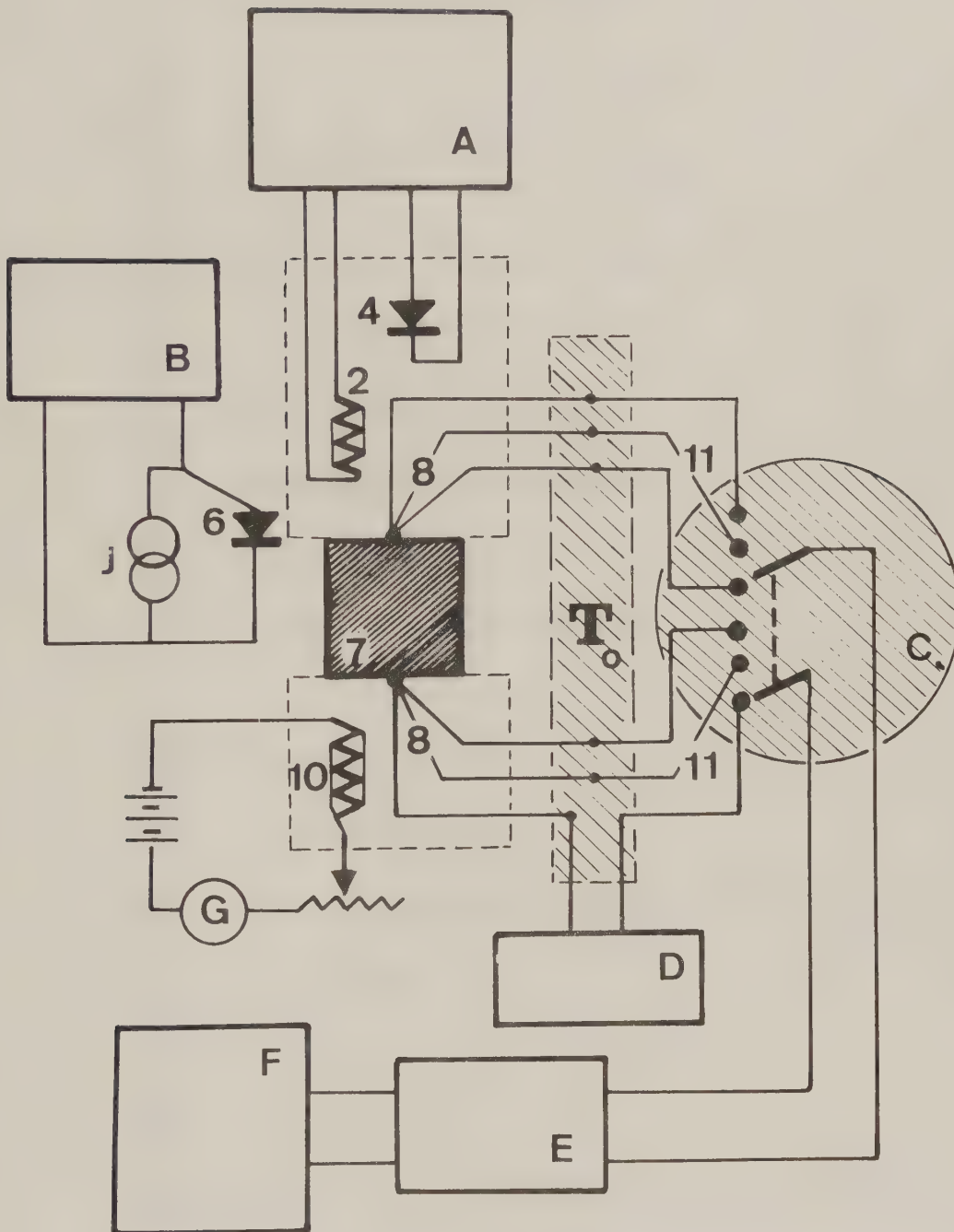


FIGURE VII_6

LEGENDE

- Ⓐ Régulation de température PAR 152
- Ⓑ Microvoltmètre digital SOLARTRON
- Ⓒ Commutateur thermostaté TINSLEY (4092-D)
- Ⓓ Source de nanovolt KEITLEY 460
- Ⓔ Nanovoltmètre KEITLEY 148
- Ⓕ Enregistreur MECI speedomax
- Ⓖ Milliampèremètre
- Ⓙ Source de courant stabilisée

- ② Chauffage principal
- ④ Sonde de régulation
- ⑥ Sonde de mesure de la température de l'échantillon
- ⑦ Echantillon
- ⑧ Couples (Au-0,03%Fe, Pb et Ni)
- ⑩ Four secondaire
- ⑪ Fils de cuivre de sortie des couples du cryostat

de deux grandeurs, cette valeur est indépendante du gain de l'amplificateur. La sortie de (E) est reliée par l'intermédiaire d'un atténuateur à un enregistreur (F). L'atténuateur sert uniquement à l'adaption de (F) à (E).

4°) Exploitation des résultats

Un diagramme relatif à une mesure est reporté (figure VII-7) et illustre particulièrement bien la méthode de mesure.

- la partie (1) du diagramme est relative à la période de chauffage maximum du four principal. Son origine est telle que le gradient de température est nul dans l'échantillon à la température T_1 . La nouvelle température T_2 affichée sur le potentiomètre de la régulation est supérieure de 4°K environ à la température précédente, et est atteinte en moins de deux minutes. Cette zone montre une croissance rapide des f.e.m. thermoélectriques des couples plomb-échantillon et nickel-échantillon. Puis la température de la face supérieure de l'échantillon se stabilise à T_2 et reste constante durant la suite des mesures.

- la partie (2) du diagramme montre que les courbes passent par des maxima et commencent à décroître exponentiellement. Cette zone correspond à une diminution du gradient de température due à la conduction de chaleur le long de l'échantillon.

- Après une attente de deux minutes environ, nous accélérons cette descente (partie (3) du diagramme) par chauffage de la partie inférieure de l'échantillon. L'alimentation du four auxiliaire est coupée un peu avant l'intersection des deux courbes et immédiatement après nous affichons un nouveau point qui correspond à une température plus élevée pour recommencer un nouveau cycle.

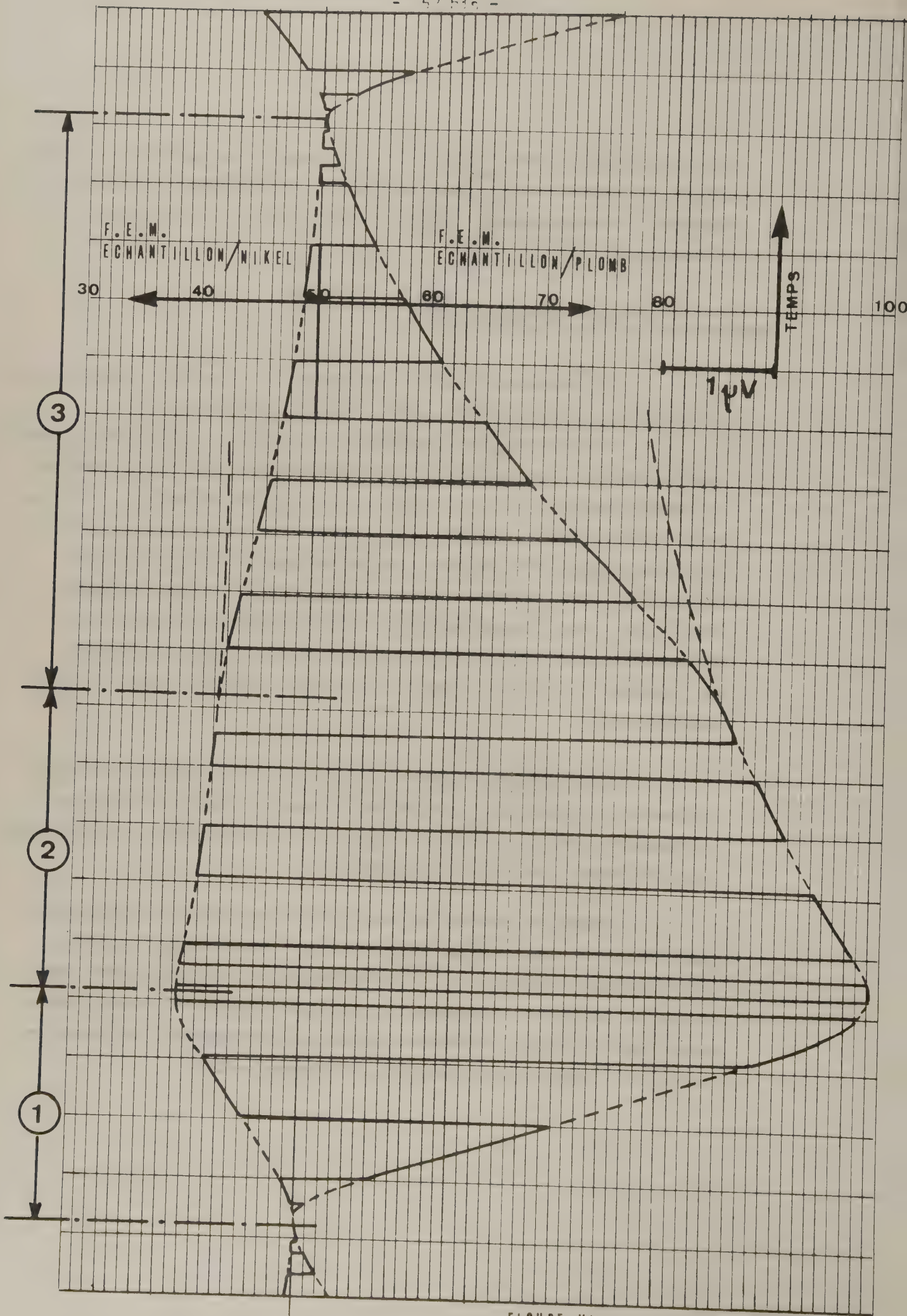


FIGURE VII-7

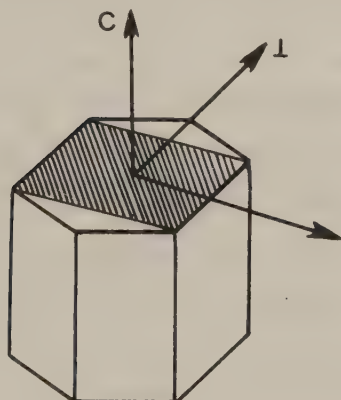
Il est facile de constater sur ce diagramme que les couples n'ont pas de retard l'un par rapport à l'autre puisque la position des maxima coïncide, et que la dérive due aux f.e.m. parasites est faible puisque les courbes se recoupent pratiquement sur la droite origine. L'enregistrement de la totalité du diagramme permet d'obtenir un bon recoupement pour nos mesures : pour chaque point affiché nous notons le rapport des maxima et le comparons à la pente de la droite obtenue en reportant sur un même graphique les points expérimentaux $E_{S/Ni}$ en fonction de $E_{S/Pb}$. Le rapport des maxima doit toujours être compris entre les deux valeurs des rapports de pentes qui l'encadrent.

Remarque : Les premières mesures que nous effectuons sont en général un peu moins précises que les suivantes. En effet, lors du remplissage du cryostat en Hélium liquide il existe un assez fort gradient dans l'échantillon. Ce gradient diminue dès la fin du remplissage mais la différence de température entre les deux faces de l'échantillon est encore de l'ordre de 2°K lorsque nous commençons à manipuler. Pour la première mesure nous faisons un "zéro" artificiel sur nos circuits à l'aide d'une source de nanovolts placée en opposition sur l'un des circuits de mesure puis nous chauffons pendant un court instant avec le four bas. Les deux mesures suivantes sont faites de façon à amener un gradient nul dans l'échantillon et ce, par action prolongée de l'un ou l'autre des fours. La correction introduite est calculée pour ces deux mesures lors du dépouillement des résultats.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux portant sur la mesure du pouvoir thermoélectrique du Cobalt polycristallin sont peu nombreux. Les travaux les plus récents ont été effectués soit dans le domaine des hautes températures (300 - 1600°K) [16a-137] soit des très basses températures (1,2 - 6°K) [138]. Signalons en outre, l'étude du pouvoir thermoélectrique du Cobalt en couches minces métalliques par Madame Savornin [139]. Il n'en existe pas à notre connaissance sur des échantillons de Cobalt monocristallins.

Dans une structure cristalline hexagonale le tenseur thermo-

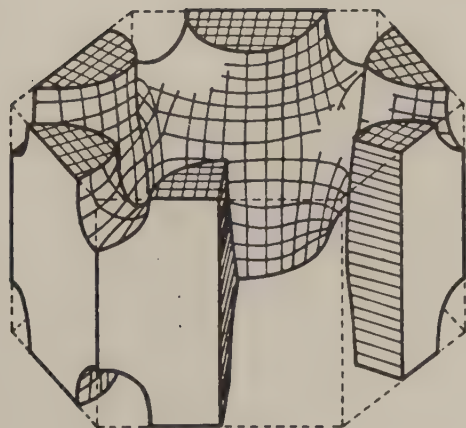


électrique a deux coefficients indépendants $Q_{//}$ et $Q_{\perp}$ qui correspondent à des mesures faites parallèlement et perpendiculairement à l'axe c du cristal. Notre échantillon se présente sous la forme d'un petit cube de 9mm de côté environ dont les faces sont parallèles à l' d'arc près et est taillé selon le schéma de la figure ci-contre.

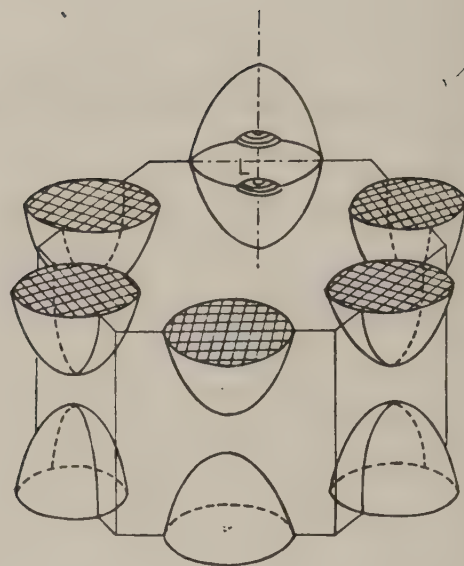
Comme le pouvoir thermoélectrique est en général très sensible à la présence d'impuretés, nous avons cherché à déterminer la nature de ces dernières. Ces impuretés sont essentiellement du Carbone, du Fer et du Nickel et le degré de pureté du monocristal est de l'ordre de 99,98%. Ceci risque d'entacher nos résultats d'une certaine erreur.

1°) Surface de Fermi du Cobalt

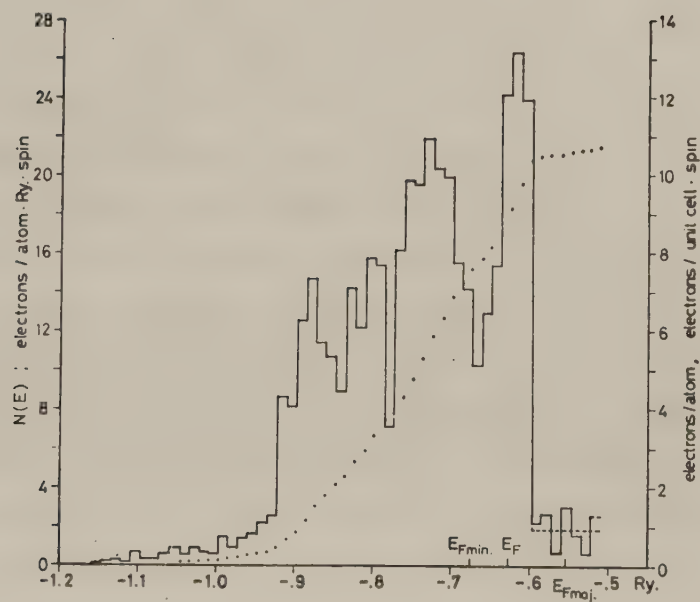
Il est bien connu que le pouvoir thermoélectrique d'un métal est étroitement lié à la forme de sa surface de Fermi. Les travaux qui portent sur la détermination théorique de la forme de la surface de Fermi du Cobalt sont peu nombreux, car le manque de résultats expérimentaux décourage les théoriciens. Signalons cependant les travaux récents de Wakoh et Yamashita [140] qui ont déterminé la structure de bande du Cobalt hexagonal par la méthode des fonctions de Green (K.K.R.). Leurs calculs, auto-compatibles, donnent la courbe de densité d'états du Cobalt pour l'état paramagnétique, l'énergie de Fermi des deux bandes de spin et la forme de la surface de Fermi (VII-8). L'évaluation de la densité d'états ne s'étant faite que sur 125 k points dans $\frac{1}{24}$ ème de zone de Brillouin, les structures fines ne peuvent pas être trop sérieusement prises en compte. Il nous a cependant semblé intéressant de comparer ces résultats à ceux, obtenus pour des structures hexagonales, telles que le magnésium [141, 142, 143] , le Zinc [144, 145, 146] et le Cadmium [146, 147, 148] et dont on connaît le pouvoir thermoélectrique [129] (figure VII-9). Nous avons reporté sur cette même figure la forme de la surface de Fermi du Magnésium, déterminée par la méthode O.P.W. par Ketterson et Stark. En effet, le Magnésium a un rapport $\frac{c}{a}$ (axe c/axe perpendiculaire) égal à 1,6222 très voisin de la valeur 1,6322 pour le Cobalt et doit donner dans un même modèle une forme de surface de Fermi similaire. Ces rapports valent respectivement 1,831 et 1,864 pour le Zinc et le Cadmium. Pour ce dernier métal, $\frac{c}{a}$ excède donc la valeur 1,8607 déterminée par Harrison [149] pour laquelle les aiguilles (needles) de la surface de Fermi disparaissent.



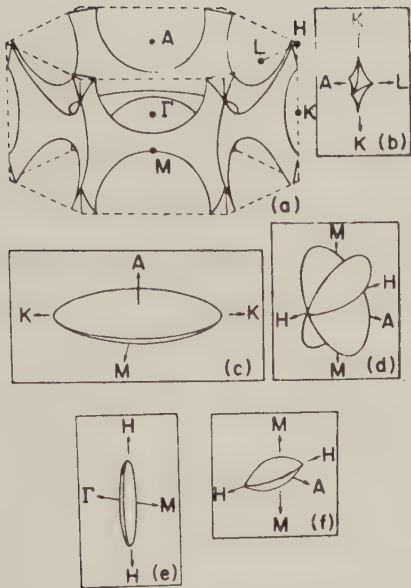
Surface de Fermi du cobalt pour les bandes de spin minoritaire.



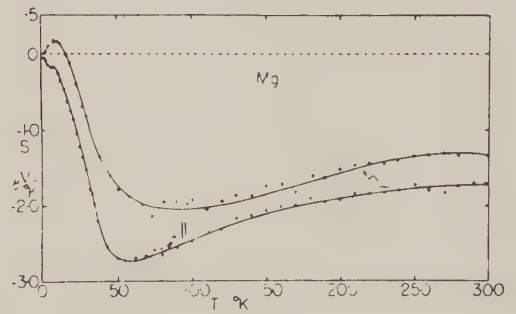
Surfaces de Fermi des bandes de spin minoritaire des points L.



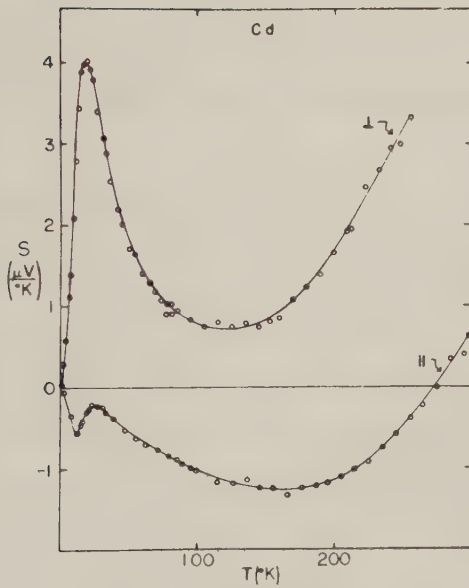
Courbe de densité d'états du cobalt
d'après (143)



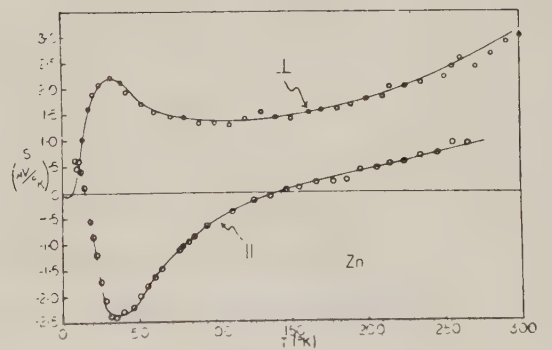
Modèle O.P.W. de la surface de Fermi du magnésium d'après (141)



Pouvoir thermoélectrique du magnésium d'après (129)



Pouvoir thermoélectrique du cadmium d'après (129)



Pouvoir thermoélectrique du zinc d'après (129)

2°) Résultats

Nous avons reporté sur la figure VII-10 les principaux résultats relatifs au pouvoir thermoélectrique du Cobalt polycristallin. Les courbes 1 2 3 et 4 se réfèrent à Vedernikov, Rudninski, Schultze (N) et Wietzel et sont tracées d'après 16a . La figure (VII-1) présente les résultats de nos mesures des pouvoirs thermoélectriques du Cobalt monocristallin selon ses axes parallèle et perpendiculaire à l'axe c. Ces résultats montrent que, de même qu'entre le Cadmium et le Zinc, il existe de grandes analogies dans la forme de courbes obtenues pour le Cobalt et le Magnésium. La composante perpendiculaire donne à très basse température un pouvoir thermoélectrique positif qui passe par un maximum au voisinage de 10°K puis décroît pour s'annuler à 15°K. Au delà de 30°K la variation du pouvoir thermoélectrique est pratiquement linéaire. L'axe c présente toujours un pouvoir thermoélectrique négatif avec une légère anomalie dans la courbe entre 10 et 20°K. Ces résultats confirment les conclusions générales de Rowe 129 :

- à basse température le signe du pouvoir thermoélectrique est déterminé par la nature (électron ou trou) de la partie de la surface de Fermi (monstres-caps-lentilles-papillons-aiguilles ou cigares) de plus petite dimension.

- lorsque la température croît les contributions des autres régions de la surface de Fermi prédominent successivement et dans le même ordre de grandeur que la croissance de leur dimension.

- enfin, à haute température lorsque plusieurs parties de la surface de Fermi contribuent au dragage phonique les corrélations entre pouvoir thermoélectrique et surface de Fermi sont plus confuses et le problème est rendu encore plus compliqué par la présence d'interactions phonons-phonons de type U.

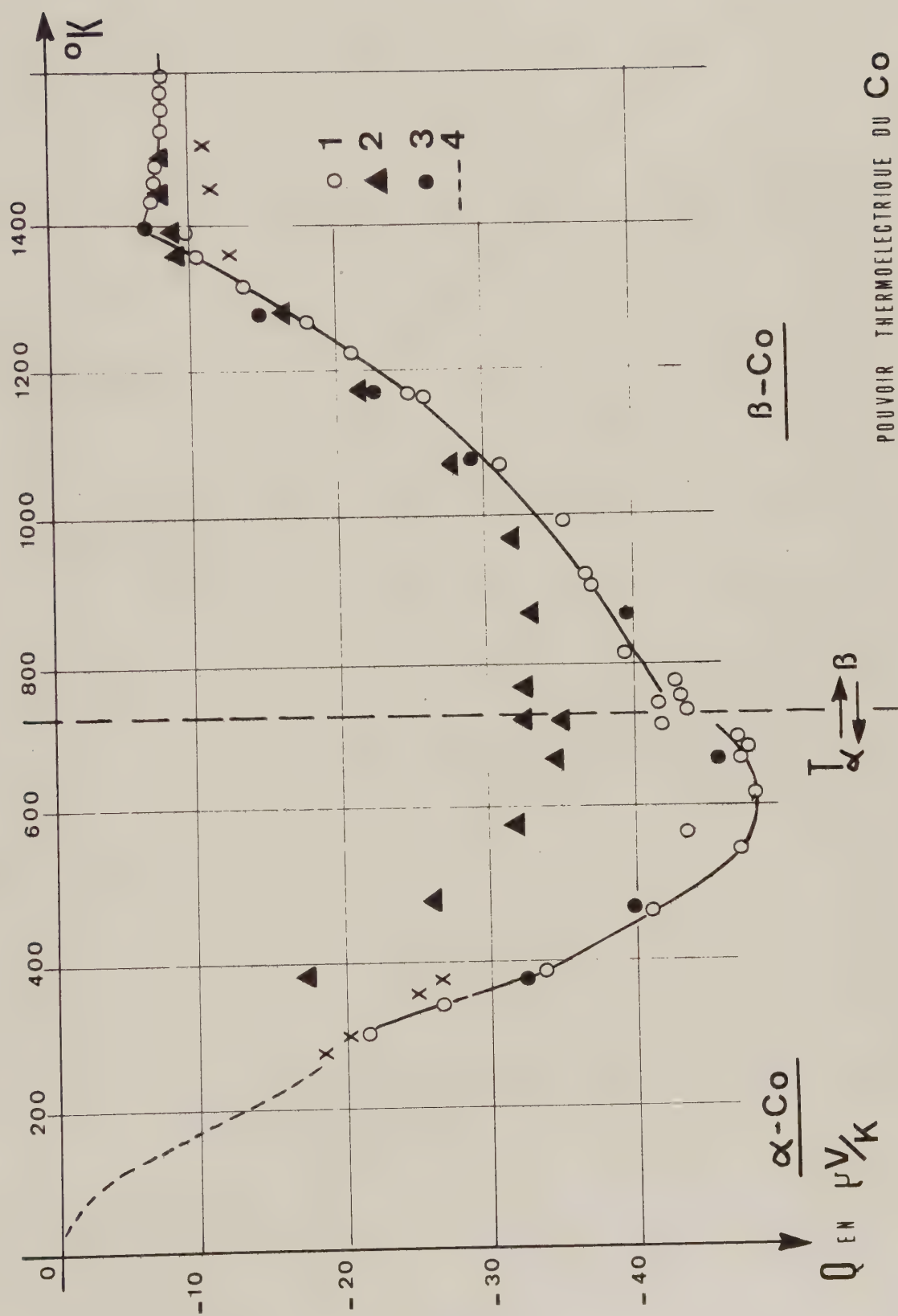


FIGURE VII-10

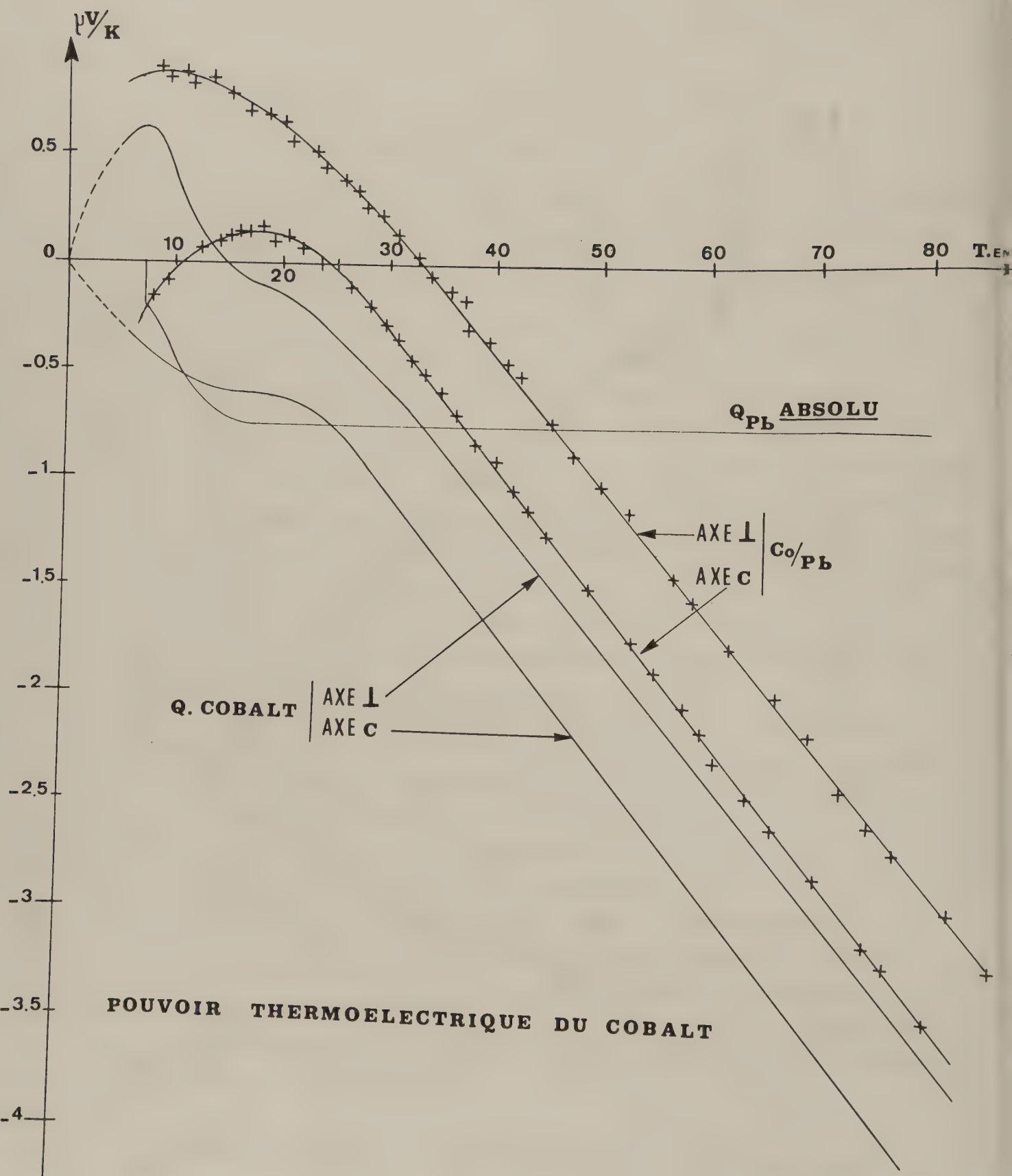


Figure VII-11

CONCLUSION

Ce travail, essentiellement théorique, se situe dans le cadre des travaux en cours dans le Laboratoire de Physique du Métal. Dans le premier chapitre nous avons montré que la résolution simultanée de deux équations de Boltzmann couplées permet d'imposer aux fonctions essais, utilisées pour les méthodes variationnelles, des valeurs bien déterminées et de déduire, sans ambiguïté, l'expression du pouvoir thermoélectrique des métaux. Cependant les conditions imposées pour linéariser nos équations nous ont semblé trop restrictives et amené à nous placer dans le cadre du formalisme proposé par Kubo, Van-Hove et Luttinger-Kohn.

Les coefficients de transport s'expriment alors en termes de fonctions de corrélation dépendantes du temps, étroitement liées aux fonctions de Green, et leurs expressions peuvent être considérées comme exactes. Pour résoudre les équations d'évolution des fonctions de Green nous avons adopté une méthode qui, si elle ne fait pas apparaître de résultats fondamentalement nouveaux, met en évidence les couplages étroits qui existent entre les champs phonique et électronique. Cette méthode de résolution conduit rapidement à des calculs assez longs : il est en effet bien connu que l'équation d'évolution d'une fonction de Green fait intervenir de nouvelles fonctions de Green d'ordre plus élevé. C'est pourquoi nos calculs se sont limités au second ordre (ce qui correspond à l'approximation de Hartree-Fock) puis pour tenir compte des termes d'ordre supérieur nous avons appliqué la R.P.A.

Comme le formalisme dans lequel nous nous sommes placés impose à tout instant une redétermination de la fonction de distribution à l'équilibre, nous avons montré que l'équation qui définit l'énergie

de la quasi-particule était fortement modifiée. En se limitant aux processus de type N nous avons calculé un facteur de forme puis la largeur de la bande de conduction des métaux monovalents. Nos résultats sont en bien meilleur accord d'un point de vue théorique à ceux obtenus à partir d'un modèle d'électrons libres, et ne font pas apparaître la grande divergence qui existe entre valeurs théoriques et expérimentales pour un modèle de Hartree-Fock.

Une application au calcul de la conductivité électrique nous a amenés à proposer une méthode de résolution de la correction vertex et permet de tenir compte de l'efficacité des collisions. Les applications numériques donnent des résultats sensiblement meilleurs que pour un modèle d'électrons libres. Les autres coefficients de transport (pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique électronique) sont déduits du calcul précédent.

Ce travail n'aurait pas été complet sans une détermination de la conductivité thermique du réseau et fait l'objet d'une étude particulière. Les calculs très simples, montrent qu'il suffit de tenir compte du terme d'atténuation phonique du premier ordre pour obtenir très rapidement un résultat convergent. Pour ce calcul la méthode de la moyenne harmonique nous a semblés préférable à celle de la moyenne arithmétique proposée par Klemens.

Enfin, l'investigation expérimentale entreprise sur la détermination du pouvoir thermoélectrique du Cobalt entre 6 et 80°K a donné des résultats parfaitement reproductibles. Le dispositif utilisé présente de nombreux avantages :

- Détermination précise du gradient de température qui existe entre les deux points d'arrivée des fils de mesure.
- Possibilité de travailler au voisinage d'un gradient de température nul.
- Rapidité et précision de mesure très nettement améliorées par rapport aux dispositifs couramment utilisés.

Quelques améliorations à ce montage doivent cependant être apportées :

- Possibilité d'introduire un gaz d'échange dans la cellule de mesure afin de diminuer le gradient qui existe en début d'expérience dans l'échantillon.

- Possibilité de pompage sur le bain d'Hélium afin de pouvoir effectuer des mesures à des températures inférieures à 4,2°K.

Nos résultats ont montré un comportement du Cobalt analogue à celui du Magnésium qui, de structure hexagonale, possède un rapport $\frac{C}{a}$ voisin de celui du métal étudié. Ce comportement s'explique qualitativement bien, à basse température, par la corrélation étroite entre pouvoir thermoélectrique et surface de Fermi.

Pour une confrontation avec des résultats théoriques il serait intéressant de séparer expérimentalement et sans ambiguïté les pouvoirs thermoélectriques de diffusion et du réseau. Cependant l'accession à des résultats théoriques précis en thermoélectricité ne pourra se faire que par une détermination plus satisfaisante de l'expression formelle du pouvoir thermoélectrique par des méthodes dérivées du formalisme de Kubo et une intégration directe de cette dernière sur la surface de Fermi du métal.

ANNEXE A

Seconde quantification.

Considérons un système de N particules enfermées dans un volume V . L'état d'un tel système peut être défini par une fonction d'onde qui dépend des $3N$ coordonnées des particules dans l'espace de configuration. Dans le cas de particules indépendantes, le système peut être défini par un ensemble complet de fonctions d'onde à une particule, et l'état du système est caractérisé par la donnée des seuls nombres entiers positifs N_q appelés nombres d'occupation.

Soit $|N_1, N_2 \dots N_q, \dots\rangle$ un état de base du système total. On peut définir un opérateur création b_q^+ par la relation :

$$b_q^+ |N_1, N_2, \dots N_q, \dots\rangle = \sqrt{N_q + 1} |N_1, \dots N_{q+1}, \dots\rangle$$

L'opérateur adjoint de b_q^+ ou opérateur d'annihilation est alors défini par :

$$b_q |N_1, N_2 \dots N_q, \dots\rangle = \sqrt{N_q} |N_1, \dots N_{q-1}, \dots\rangle$$

Dans le cas d'un gaz de bosons (particules de spin entier) la fonction d'onde est symétrique car elle doit rester invariante par permutation de deux particules, donc :

$$[b_q^+, b_{q'}^+] = [b_q, b_{q'}] = 0 \text{ et } [b_q, b_{q'}^+] = \delta_{q,q'}$$

et la quantité $N_q = b_q^+ b_q$ représente le nombre de particules dans l'état dénoté par q .

Dans le cas d'un gaz de fermions (particules de spin 1/2 entier) le principe de Pauli impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par échange de deux particules. Les opérateurs a_p^+ et a_p de création et d'annihilation satisfont alors aux relations d'anticommutation :

$$[a_{p,\Delta}, a_{p',\Delta'}]^+ = [a_{p,\Delta}^+, a_{p',\Delta'}^+]^+ = 0 \quad [a_{p,\Delta}^+, a_{p',\Delta'}]^+ = \delta_{p,p'} \delta_{\Delta,\Delta'}$$

(Δ = indice de spin)

De plus l'opérateur nombre de particules $n_p = c_p^+ c_p$ ne peut prendre que les valeurs propres 0 ou 1 (un état est soit vide, soit occupé). Les opérateurs c_p^+ et c_p satisfont alors aux relations :

$$c_p | \dots n_p \dots \rangle = (-1)^{\sum_{j < p} n_j} \cdot n_p | \dots n_{p-1} \dots \rangle$$

$$c_p^+ | \dots n_p \dots \rangle = (-1)^{\sum_{j < p} n_j} \cdot (1 - n_p) | \dots n_{p+1} \dots \rangle$$

L'onde plane associée à une particule de moment $\vec{q}$ est

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}$$

Ceci conduit à introduire l'opérateur destruction au point $\vec{r}$, $\psi(\vec{r})$ défini par :

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_q b_q \cdot \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}$$

$$b_q = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3r \cdot \psi(\vec{r}) \cdot \exp - i \vec{q} \cdot \vec{r}$$

De même l'opérateur création $\psi^+(r)$ s'écrit :

$$\psi^+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_q b_q^+ \cdot \exp - i \vec{q} \cdot \vec{r}$$

Les relations de commutation entre les $\psi(r)$ et $\psi^+(r)$ se déduisent aisément des relations de commutation précédemment introduites.

Dans le cas de fermions on introduit l'opérateur :

$$\rho(r, \Delta) = \psi_\Delta^+(r) \cdot \psi_\Delta(r)$$

qui représente la densité de particules au point $\vec{r}$.

Le nombre total de particules est alors donné par :

$$N = \sum_{\Delta} \int d^3r. \psi_{\Delta}^{\dagger}(r) \cdot \psi_{\Delta}(r) = \sum_{p,\Delta} a_{p,\Delta}^{\dagger} a_{p,\Delta}$$

De même l'énergie cinétique $\sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ s'écrit :

$$T = \sum_{p,\Delta} \frac{p^2}{2m} n_{p,\Delta} = \sum_{p,\Delta} \frac{p^2}{2m} a_{p,\Delta}^{\dagger} a_{p,\Delta}$$

L'énergie potentielle V s'écrit dans le cas d'une interaction entre plus proches voisins

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_i - r_j)$$

Dans le cas d'un gaz de particules ponctuelles on a :

$$\rho(r) = \sum_i \delta(r - r_i)$$

et l'interaction se met alors sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \iint d^3r. d^3r'. V(r-r') \left\{ \rho(r) \rho(r') - \rho(r) \delta(r-r') \right\}$$

$$\rho(r) = \sum_{\Delta} \rho(r, \Delta)$$

soit
$$V = \frac{1}{2} \sum_{\Delta, \Delta'} \iint d^3r. d^3r'. V(r-r') \psi_{\Delta}^{\dagger}(r) \psi_{\Delta'}^{\dagger}(r') \psi_{\Delta'}(r') \psi_{\Delta}(r)$$

Introduisons la transformée de Fourier du potentiel

$$V(q) = \int d^3r. \exp(-iqr) \cdot V(r)$$

pour exprimer l'énergie potentielle en fonction des opérateurs $a^{\dagger}$ et a .

$$V = \frac{1}{2V} \sum_{p,k,q,\Delta,\Delta'} V_q a_{p+q,\Delta}^{\dagger} a_{k,q,\Delta'} a_{k,\Delta'} a_{p,\Delta}$$

ANNEXE B

Equations d'évolution

Le système étudié est caractérisé par l'hamiltonien :

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) + \\ - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}} \frac{V(\mathbf{q})}{2} a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4$$

où $\mathbf{k} = (\mathbf{k}, \sigma)$ $\mathbf{p} = (\mathbf{p}, \sigma')$ $\mathbf{q} = (\mathbf{q}, \lambda)$
 σ et σ' caractérisent respectivement les spins des électrons de vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ et $\mathbf{p}$. λ caractérise l'indice de branche du phonon $\mathbf{q}$.

$$\begin{cases} \sum_{\lambda} \Omega_{\mathbf{q}, \lambda}^2 = \Omega_{\mathbf{q}}^2 \\ A(\mathbf{q})^* = A(-\mathbf{q}) \end{cases} \quad \begin{cases} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \quad (\hbar = 1) \\ V(\mathbf{q}) = V(-\mathbf{q}) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} [b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}^{\dagger}] &= \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{\lambda, \lambda'} & [a_{\mathbf{p}}, a_{\mathbf{p}'}^{\dagger}]^{\dagger} &= \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \delta_{\sigma, \sigma'} \\ [b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}] &= [b_{\mathbf{q}}^{\dagger}, b_{\mathbf{q}'}^{\dagger}] = 0 & [a_{\mathbf{p}}, a_{\mathbf{p}'}] &= [a_{\mathbf{p}}^{\dagger}, a_{\mathbf{p}'}^{\dagger}] = 0 \end{aligned}$$

Equations d'évolution des opérateurs $a^{\dagger}$ et a .

$$[H, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] = [H_1, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] + [H_3, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] - [H_4, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}]$$

$$\begin{aligned} [H_1, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} - a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} [a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}]^{\dagger} \end{aligned}$$

$$\boxed{[H_1, a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] = \varepsilon_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger}}$$

$$\begin{aligned}
 [H_3, a_{k'}^+] &= \sum_{k,q} A(q) (b_q + b_{-q}^+) [a_{k+q}^+ a_k, a_{k'}^+] = \\
 &= \sum_{k,q} A(q) (b_q + b_{-q}^+) [a_{k+q}^+ a_k a_{k'}^+ - a_{k'}^+ a_{k+q}^+ a_k] = \\
 &= \sum_{k,q} A(q) (b_q + b_{-q}^+) (a_{k+q}^+ a_k a_{k'}^+ + a_{k+q}^+ a_{k'}^+ a_k) = \\
 &= \sum_{k,q} A(q) (b_q + b_{-q}^+) a_{k+q}^+ [a_k, a_{k'}^+]^+ =
 \end{aligned}$$

$$[H_3, a_{k'}^+] = \sum_q A(q) a_{k+q}^+ (b_q + b_{-q}^+)$$

$$\begin{aligned}
 [H_4, a_{k'}^+] &= \sum_{p,k,q} \frac{V(q)}{2} (a_{p-q}^+ a_{k+q}^+ a_k a_p a_{k'}^+ - a_{k'}^+ a_{p-q}^+ a_{k+q}^+ a_k a_p) = \\
 &= \sum_{p,k,q} \frac{V(q)}{2} a_{p-q}^+ a_{k+q}^+ (a_k a_p a_{k'}^+ - a_{k'}^+ a_k a_p) = \\
 &= \sum_{p,k,q} \frac{V(q)}{2} a_{p-q}^+ a_{k+q}^+ (a_k a_p a_{k'}^+ + a_k a_{k'}^+ a_p - \delta(k, k') a_p) = \\
 &= \sum_{p,k,q} \frac{V(q)}{2} a_{p-q}^+ a_{k+q}^+ (a_k [a_p, a_{k'}^+] - a_p \delta(k, k')) = \\
 &= \sum_{p,k,q} \frac{V(q)}{2} a_{p-q}^+ a_{k+q}^+ (a_k \delta(p, k') - a_p \delta(k, k')) = \\
 &= \sum_{k,q} \frac{V(q)}{2} a_{k'-q}^+ a_{k+q}^+ a_k - \sum_{p,q} \frac{V(q)}{2} a_{p-q}^+ a_{k+q}^+ a_p = \\
 &= \sum_q \frac{V(q)}{2} \sum_p (a_{k'-q}^+ a_{p+q}^+ a_p + a_{k'+q}^+ a_{p-q}^+ a_p) = \\
 &= \sum_{p,q} \frac{V(q) + V(-q)}{2} (a_{k'+q}^+ a_{p-q}^+ a_p)
 \end{aligned}$$

$$[H_4, a_{k'}^+] = \sum_{p,q} V(q) \cdot a_{k'+q}^+ a_{p-q}^+ a_p$$

d où l'équation d'évolution

$$i \frac{d}{dt} A = [A, H]$$

$$i \frac{d}{dt} a_k^+ = -\epsilon_k a_k^+ - \sum_q A(q) a_{k+q}^+ (b_q + b_{-q}^+) - \sum_{p,q} V(q) a_{k'+q}^+ a_{p-q}^+ a_p$$

En transposant ce résultat on obtient :

$$-i \frac{d}{dt} a_k = -\varepsilon_k a_k - \sum_q A(q) (b_q^+ + b_{-q}) a_{k+q} - \sum_{p,q} V(q) a_p^+ a_{p-q} a_{k+q}$$

$$i \frac{d}{dt} a_k = \varepsilon_k a_k + \sum_q A(q) a_{k-q} (b_q + b_{-q}^+) + \sum_{p,q} V(q) a_{p+q}^+ a_p a_{k+q}$$

Equations d'évolution des opérateurs b et b^+ .

$$[H, b_q] = [H_2, b_q] + [H_3, b_q]$$

$$[H_3, b_q] = \sum_q \Omega_q [b_q^+ b_q, b_q] = \sum_q \Omega_q (b_q^+ [b_q, b_q] + [b_q^+, b_q] b_q)$$

$$[H_2, b_q] = -\Omega_q b_q$$

$$[H_3, b_q] = \sum_{q,k} A(q) a_{k+q}^+ a_k [b_q + b_{-q}^+, b_q] = -\sum_{q,k} A(q) a_{k+q}^+ a_k \delta(q, -q)$$

$$[H_3, b_q] = -\sum_k A(-q) a_{k-q}^+ a_k$$

d'où les équations :

$$i \frac{d}{dt} b_q = \Omega_q b_q + \sum_p A(-q) a_{p+q}^+ a_p$$

$$-i \frac{d}{dt} b_q^+ = \Omega_q b_q^+ + \sum_p A(q) a_p^+ a_{p-q}$$

$$i \frac{d}{dt} b_q^+ = -\Omega_q b_q^+ - \sum_p A(q) a_{p+q}^+ a_p$$

B I B L I O G R A P H I E

- (1) BERGER P.
J. de Phys. 27, 636 (1966)
- (2) BLOCH F.
Z. F. Phys. 52, 555 (1928)
59, 208 (1930)
- (3) WILSON A.M.
The theory of Metals, Cambridge University Press 2d Ed. (1953)
- (4) GUENAULT A.M., Mac DONALD D.K.C.
Physica 30, 309 (1964)
- (5) GRAD H.
Rarefied Gases Dynamics I, Acad. Press. Inc. N.Y. (1963)
- (6) RESIBOIS
Irreversible Process in Classical Gases, Meeron-Gordinand N.Y. (1962)
- (7) OMAR A., PETERSON R.L.
Physica 39, 156 (1968)
- (8) INONU E., ZWEIFEL P.F.
Developments in Transport Theory, London, Acad. Press (1967)
- (9) BALESCU R.
Statistical Mechanics of Charged Particles, Inters. Pub. N.Y. (1963)
- (10) PRIROGINE I.
Non Equilibrium Statistical Mechanics Inters. Pub. N.Y. (1962)

- (11) ZIMAN J.M.
Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford (1963)
- (12) MITRA A.K., MITRA S.
Proc. Camb. Phil. Soc. 65, Pt 1, 177 (1969)
" " " " " , " , 189 (1969)
- (13) BENNETT A.J., RICE M.J.
Phys. Rev. 185, 3, 968 (1969)
- (14) TAVERNIER J.
J. Phys. France 24, 99 (1963)
- (15) WHITE G.K.
Experimental techniques in low temperature, Clarendon Press,
1ère Ed. (1959)
- (16) SCHRODER K., GIANNUZZI A.
Phys. Status Solidi, 342, 133 (1969)
- (16a) VEDERNIKOV M.V.
Adv. in Phys. (G.B.) 18, 174, 337 (1969)
- (17) NAGY I., PAL L.
Phys. Rev. Letters, 16, 24 (1970)
- (18) AISAKA T., SHIMIZU M.
J. Phys. Soc. Japan 28, 3, 646 (1970)
- (19) KELLY F.M., Mac DONALD D.K.C.
Canad. J. Phys. 31, 347 (1953)
" " 32, 81 (1954)
- (20) BERMAN R. , Mac DONALD D.K.C.
Proc. Roy. Soc. A 209, 368 (1951)
- (21) SANGAL S.K., SHARMA P.K.
Czech. J. Phys. B. 19, 9 1095 (1969)
- (22) BORELIUS G., KEESOM W.H., JOHANSSON C.H.
Proc. Acad. Sci. Amst. 33, 17 (1930)
BORELIUS G., KEESOM W.H., JOHANSSON C.H., LINDE J.O.
Proc. Acad. Sci. Amst. 34, 1365 (1931)
" " " " 35, 10 (1932)

- (23) Mac DONALD D.K.C., PEARSON W.B.
Proc. Roy. Soc. A 219, 373 (1953)
" " " A 221, 534 (1954)
- (24) SRIVASTAVA S.K., SHARMA P.K.
Lettere Nuovo Cimento, 2, 16,743 (1969)
- (25) PEARSON W.B.
Solid Stat. Phys. U.S.S.R. 3, 1411 (1961)
- (26) Mac DONALD D.K.C.
Thermoelectricity, John Wiley et Sons 1ère Ed. (1962)
- (27) VAN BAARLE C., ROEST, YOUNG, GORTER
Physica, 32, 1700 (1966)
" 33, 424 (1967)
- (28) BAYLIN M.
Phys. Rev. 157, 3, 480 (1967)
J.S. DUGDALE, BAYLIN M.
Phys. Rev. 157, 3, 485 (1967)
- (29) LEONARD P.
J. de Phys. 28, 328 (1967)
- (30) FUJITA S.
K. Phys. Soc. Japan, 26, 238 (1969)
- (31) SCHRIEMPF J.T.
Proc. of the 7th Conf. of Thermal Conductivity, 249
- (32) CAPLIN A.D., RIZZUTO C.
J. Phys. C, Proc. Roy. soc. London, 3, 117 (1970)
SETH R.S., WOODS S.B.
Phys. Rev. 2, 2961 (1970)
CAMPBELL I.A., CAPLIN A.D., RIZZUTO C.
Phys. Rev. Letters 26, 5, 239 (1971)
- (33) MILLS D.L.
Phys. Rev. Letters 26, 5, 242 (1971)
- (34) SONDHEIMER E.H.
Proc. Roy. Soc. A 203, 75, (1950)

- (35) KASUYA T.
Prog. Theoret. Phys. Japan 16, 58, (1956)
BAYLIN M.
Phys. Rev. 112, 1587 (1958)
GOODINGS D.A.
Phys. Rev. 132, 542 (1963)
- (36) DE GENNES P.G., FRIEDEL J.
J. Phys. Chem. Solids 471, (1958)
- (37) ZANMARCHI G., HAAS C.
Philipps Res. Rep. Netherlands 23, 5, 389 (1968)
- (38) BHANDARI C.M., VERMA G.S.
Nuovo Cimento B Italy 60, 2, 244 (1969)
- (39) THEUMANN A.
Phys. Rev. 13, 1, 11 (1970)
- (40) SEGALL B.
Phys. Rev. 125, 103 (1962)
- (41) BURDICK G.A.
Phys. Rev. 129, 138 (1963)
- (42) HARRISON W.A.
Phys. Rev. 131, 2, 433 (1963)
- (43) ANDERSON J.R.
Thèse de Doctorat "The Fermi Surface of lead" (1963)
- (44) FRIEDEL J., LENGART P. , LEMAN G.
J. Chem. Phys. Solids 25, 781 (1964)
LENGART P., LEMAN G., LELIEUR J.P.
J. Chem. Phys. Solids 27, 377 (1966)
LENGART P.
J. Chem. Phys. Solids 28, 2011 (1967)
- (45) CONNOLLY J.W.D.
Thèse de Doctorat "The energy and band structure of ferromagnetic Nickel" (1968)

- (46) HUM P.M., WONG H.C.
Proc. Phys. Soc. Solid. States Phys. 22, 5, 833 (1969)
- (47) FERREIRA L.G.
J. Phys. Chem. Solids 30, 5, 1113 (1969)
- (48) SNOW E.C., WABER J.C.
Acta Metallurgica U.S.A. 17, 5, 623 (1969)
- (49) COUTURIER J.F.
Thèse de Doctorat 3^e Cycle (1970)
- (50) HARRISON W.A.
Pseudo potentiels int the theory of Metals, W.A. Benjamin Inc.
N.Y. (1966)
- (51) EHRENREICH H., PHILIPPS H.R., OLECHNA D.S.
Phys. Rev. 131, 2469(1963)
- (52) HODGES L., EHRENREICH H., LANG N.P.
Phys. Rev. 152, 505 (1966)
- (53) MUELLER F.
Phys. Rev. , 148, 636 (1966)
- (54) KAMM G.N., BOHM H.V.
Phys. Rev. 131, 111 (1963)
- (55) MARSOCCI V.A.
Phys. Rev. 137, 1842 (1965)
- (56) TSUI D.C.
Phys. Rev. 164, 663 (1967)
- (57) HASEGAWA A., KASUYA T.
J. Phys. Soc. Japan 28, 1, 75 (1970)
- (58) LENGART P.
Ann. Phys. 32, 27 (1968)

- (59) CUSACK N.E.
Reports on progress in Phys. 26, 361 (1963)
- (60) ROBINSON J.E.
Phys. Rev. 161, 533 (1967)
- (61) SJUNDSTROM
Phil. Mag. 11, 657 (1965)
- (62) SONDHEIMER E.H.
Proc. Roy. Soc. A 234, 391 (1956)
HANNA J.J., SONDHEIMER E.H., A 239, 247 (1957)
- (63) CONAN A.
Thèse de Doctorat 3° Cycle, Nantes (1966)
- (64) GOUREAUX G., CONAN A.
C.R. Ac. Sc. 262, 1608 (1966)
- (65) ROSLER M.
Phys. Stat. Solidi 39, K 51 (1970)
" " " 39, K 55 (1970)
- (66) UELHING E.A., UHLENBECK G.E.
Phys. Rev. 43, 552 (1933)
UHLENBECK G.E., KAHN B.
Physica 5, 399 (1938)
JANCEL R.
Les fondements de la Mécanique Statistique Classique
Gauthier Villars (1963)
- (67) BOGOLIUBOV N.N.
J. Phys. U.S.S.R. 10, 265 (1946)
BOGOLIUBOV N.N.
Studies in Statistical Mechanics I, North Holland Pub. Co. (1962)
GREEN M.S.
J. Chem. Phys. 25, 836 (1956)

GREEN M.S.

Physica 24, 383 (1958)

BROUT R.

Physica 22, 509 (1956)

(68) COHEN E.G.D.

Physica 28, 1025 , 1045, 1060 (1962)

J. Math. Phys. 4, 183 (1963)

(69) FANO U.

Rev. Mod. Phys. 29, 74, (1957)

(70) VAN HOVE L.

The theory of Neutral and Ionised Gases, John Wiley and Sons Inc.
N.Y. (1960)

(71) KAC M.

Lectures Notes on probability Theory, Interscience Phys.
Inc. N.Y. (1959)

(72) VAN HOVE L.

Physica 21, 517 (1955)

(73) VAN HOVE L. , VERBOVEN E.

Physica 27, 418 (1961)

(74) VERBOVEN E.

Physica 26, 1091 (1960)

(75) PRIROGINE I., ONO S.

Physica 25, 171 (1959)

(76) CHESTER G.V.

Rep. Progr. Phys. 26, 411 (1963)

(77) LANG I.G.

Sov. Phys. Solid State 2, 2077 (1961)

(78) ARGYRES N.P.

Phys. Rev. 132, 4, 1527 (1963)

- (79) HOLSTEIN T.
Ann. Phys. N.Y. 29, 410 (1964)
- (80) BORTOLANI V.
Nuovo Cimento 36, 866 (1965)
- (81) KOHN W., LUTTINGER J.M.
Phys. Rev. 108, 590 (1957)
LUTTINGER J.M., KOHN W.
Phys. Rev. 109, 1892 (1958)
- (82) KUBO R.
Some Aspects of the Statistical Mechanic Theory of irreversible Processes
Lect. in Theoret. Phys. I
W.E. BRITTIN, L.G. DUNHAM ed. Interscience N.Y. (1959)
Canad J. Phys. 34, 1274 (1956)
J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957)
KUBO R. et Col.
J. Phys. Soc. Japan 12, 1203 (1957)
- (83) MORI H., OPPENHEIM I., ROSS J.
Studies in Statistical Mechanics I, North Holland Pub. Co. (1962)
- (84) KOHN W.
Communication privée cité par (86)
- (85) MOTT N.F. , JONES H.
The theory of the properties of metals and alloys
Dover N.Y. 1958 p 57
- (86) PINES D.
Elementary excitations in solids
W.A. BENJAMIN Inc., N.Y. Amst. 1964
PINES D. et NOZIERES P.
The theory of quantum liquids
W.A. BENJAMIN Inc., N.Y. Amst. 1964
- (87) CLARK C.B.
Phys. Rev. 109 1133 (1958)

- (88) COLDWELL - HORSFALL R.A. MARADUDIN A.A.
J. Math. Phys. 1 395 (1960)
- (89) BARDEEN J. PINES D.
Phys. Rev. 99 1140 (1965)
- (90) SCHRIEFFER J.R.
Theory of superconductivity
W.A. BENJAMIN Inc., N.Y. Amst. (1964)
- (91) LEHMANN H.
Nuovo Cimento 11 342 (1954)
- (92) CALLEN H.B. WELTON T.A.
Phys. Rev. 83 34 (1951)
- (93) ABRIKOSOV A. GORKOV L. DZIALOSHINSKI I.
Methods of quantum field Theory in Statistical Physics
Prentice Hall N.Y. (1963)
- AMBEGADKAR V.
Elements of the theory of strong coupling superconductors
Ecole d'été de Physique Théorique des Houches (1967)
- (94) BOGOLYUBOV N.N. TYABLIKOV S.V.
Sov. Phys. Dokl. 4 604 (1959)
- (95) ZUBAREV D.N.
Sov. Phys. Usp. 3 3 320 (1960)
Dokl. Akad. Nauk SSSR 162 532 (1965)
162 794 (1965)
164 65 (1965)
- (96) MARTIN P.C. SCHWINGER J.
Phys. Rev. 115 1342 (1959)
- (97) LANDAU L.P.
Sov. Phys. JETP 7 182 (1958)

- (98) LANGER J.S.
Phys. Rev. 120 714 (1960)
124 1003 (1961)
127 5 (1962)
128 110 (1962)
- (99) LIU S.M.
J. Appl. Phys. 32 1087 (1964)
- (100) KUBO R. HASEGAWA H. HASHITSUME
J. Phys. Soc. (Japan) 14 56 (1959)
- (101) CHESTER G.V. SYKES J.
J. Math. Phys. 7 2243 (1966)
7 2251 (1966)
- (102) BAUMANN K. RANNINGER J.
Ann. Phys. 20 157 (1962)
- (103) KISHORE R.
Phys. Stat. Sol 26 133 (1968)
- (104) LERIBAU H.
Phys. Rev. 15C 384 (1966)
- (105) DEO B. BEHERA S.N.
Phys. Rev. 141 738 (1966)
- (106) KISHORE R.
Phys. Rev. 173 856 (1968)
- (107) SILVERMANN B.D.
Prog. Theoret Phys. 39 245 (1968)
- (108) LINDHARD J.
Kgl Danske Videnskab. Selskab, Mat-fys. Medd. 28 8 (1954)
- (110) SKINNER H.B.W.
Phil. Trans. Roy. Soc. A 239 95 (1940)

(109) RAIMES S.

The Wave Mechanics of Electrons in Metals North-Holland Pub. Comp.
Amst. (1967).

(111) PRANGE R.E., KADANOFF L.P.

Phys. Rev. 134, 3, 566, (1964)

PRANGE R.E., SACHS A.

Phys. Rev. , 158, 3, 672 (1967)

(112) HEINE V., NOZIERES P., WILKINS D.

Phil. Mag. 13, 741 (1966)

(113) BROVMAN E.G., KAGAN Yu

Soviet Phys. J.E.T.P. 25, 2, 365 (1967)

(114) MORITA T.

J. Phys. Soc. Japan 28 1128 (1970)

(115) IOSILEVSKII Ya. A.

Sov. Phys. Cryst. U.S.A. 14 4 (1969)

(116) HASEGAWA M. WATABE M.

J. Phys. Soc. Japan 27 414 (1969)

(117) MacDONALD D.K.C.

Handb. d. Phys. 14 137 366 367 371 (1956)

(118) FEDOROV F.I. BYSTROVA T.C.

Sov. Phys. Cryst. 11 333 (1966)

KITTEL C.

Introduction à la Physique de l'Etat Solide Dunod Paris p. 180 (1970)

(119) DWORIN L.

Phys. Rev. Letters, 26, 20, p. 1244 (1971).

(120) CHOQUARD Ph.

Helv. Phys. Acta 36 415 (1963)

(121) CONAN A.

D.E.S. Caen (1962)

(122) GOUREAUX G. TREGOUET Y.

C.R. Acad. Sc. B262 974 (1966)

TREGOUET Y. D.E.S. Nantes (1965)

- (123) TREGOUET Y.
Thèse 3e Cycle Nantes (1969)
- (124) NYSTROM
Arch. Math. Astr. Phys. 34A 1 (1947)
- (125) CHRISTIAN JAN PEARSON TEMPLETON
Proc. Roy. Soc. A245 217 (1958)
- (126) PULLAN H.
Proc. Roy. Soc. A217 280 (1953)
- (127) LEROUX
Ann. de Chim. Phys. 4e Série 258 (1867)
- (128) BECQUEREL
Ann. de Chim. Phys. 2e Série 53 (1847)
- (129) ROWE V.A.
Ph. D. Thesis Michigan State University (1967) citée par (130)
ROWE V.A. SCHROEDER P.A.
J. Phys. Chem. Sol. 31 1 (1970)
- (130) CASKEY G.R. SELLMYER D.J. RUBIN L.G.
Rev. Sci. Instr. 40 1280 (1969)
- (131) BERMAN A. BROCK V.C.F. HUNTLEY D.J.
Cryogenics 4 233 (1964)
- (132) ROSENBAUM R.L.
Rev. Sc. Instr. 39 6 890 (1968)
- (133) THOULOZE D.
J. Phys. France Supp. N°10 C3 119 (1970)
- (134) KEMP W.R.G. KLEMENS P.G. WHITE G.K.
Austr. J. Phys. 9 180 (1956)
WHITE G. K. WOODS S. M.
Phil. Trans. Roy. Soc. A251 273 (1958)

- (135) GRIEG D. HARRISON J.P.
Phil. Mag. 12 71 (1965)
- (136) BLATT F.J. FLOOD D.J. ROWE V. SCHROEDER P.A. COX J.E.
Phys. Rev. Lett. 18 395 (1967)
- (137) SCHRODER K. GIANNUZZI A.
Phys. Stat. Solid. 34 133 (1969)
- (138) RADHAKRISHNA P. NIELSEN M.
Phys. Stat. Solid. 11 111 (1965)
- (139) SAVORNIN [Madame]
Thèse Annales de Physique (Masson et C^o) Paris (1960)
- (140) WAKOH S. YAMASHITA J.
J. Phys. Soc. 28 1151 (1970)
- (141) FALIKOV L.M.
Phil. Trans. Roy. Soc. A255 55 (1963)
- (142) KETTERSON J.B. STARK R.W.
Phys. Rev. 156 748 (1967)
- (143) PRIESTLY M.E.
Proc. Roy. Soc. A276 258 (1963)
- (144) HARRISON W.A.
Phys. Rev. 126 497 (1962)
- (145) JOSEPH A.S. GORDON J.L.
Phys. Rev. 126 489 (1962)
- (146) GIBBONS D.F. FALIKOV L.M.
Phil. Mag 8 177 (1963)
- (147) GRASSIE A.D.C.
Phil. Mag. 9 847 (1964)
- (148) TSUI D.C. STARK R.W.
Phys. Rev. Lett. 16 19 (1965)
- (149) HARRISSON W.A.
Phys. Rev. 118 1190 (1960)

